

戦略的基盤技術高度化支援事業

「糸への連続式電子線グラフト重合法による高耐久性高機能繊維の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 5月

委託者 近畿経済産業局

委託先 住江織物株式会社

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-2 研究体制

1-3 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

2-1. 電子線グラフト重合について

2-2. 連続式電子線グラフト重合法の開発

- 2-2-1. 電子線照射部の検討
- 2-2-2. モノマー付与部の設計・製作
- 2-2-3. 後重合工程部の設計・製作
- 2-2-4. 脱酸素雰囲気環境の設計・製作

2-3. 微細加工技術の開発

- 2-3-1. 加工条件の検討

2-4. 量産化に向けた検討

- 2-4-1. 品質安定化の検討
- 2-4-2. 生産性向上の検討

2-5. 新しい高機能繊維の用途展開の検討

- 2-5-1. 機能性による用途展開の検討
- 2-5-2. 織・編構造による用途展開の検討

2-6. まとめ

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(背景)

医療・福祉の現場においては消臭、抗菌、防災、防汚等の高性能化、それらの複合化の要望が高い。

例として医療現場・介護現場における繊維製品には

- ・ 臭いを低減する消臭加工
- ・ 菌による影響を軽減する抗菌加工
- ・ 汚れを防ぐ防汚加工
- ・ 火災から身を守る防災加工

等が要求されている。

このような要求を満たす繊維製品には、上記の機能性を持った繊維の開発が必要になる。しかしながら、繊維メーカーの開発は、高強度繊維の開発に重点を置き、医療・介護現場で要求する高耐久性機能繊維の開発は行われていない。

また、機能加工メーカーは、医療・介護現場の要求する機能に対し、機能加工剤をバインダー樹脂で固定、又は吸込加工等を行っているが、耐久性、風合い、機能性の効率等に問題があった。

このような課題を解決する方法として、国公立大学法人京都工芸繊維大学と住江織物株式会社らが共同研究している「高度な繊維加工技術の研究」では繊維への電子線グラフト重合による高耐久性高機能繊維の研究を行っており、繊維に電子線照射することによって生じたラジカルに機能性モノマーを重合させることで、繊維の風合いを損ねることなく、繊維に対し、高機能で高耐久性の加工を行うことができることが判っている。

しかしながら、ラジカルは空気中の酸素に触れると失活し、反応性が悪くなることも判っている。国立大学法人京都工芸繊維大学、住江織物株式会社の研究では、電子線照射工程、モノマー付与工程、重合工程が分離しており、別々に反応を行うバッチ式で行われているため、別工程に移動させている途中で電子線照射により発生した繊維上のラジカルが空気中の酸素に触れ、失活するため反応性が悪く、安定した加工が確立されていない。

一方、株式会社ヨネセンは糸への染色加工についての研究を行っている。特にスペースダイという技術は、従来別々で行っていた発色工程、洗浄工程、乾燥工程を連続で行う糸への連続染色加工技術を保有している。また、海外からの安い染色製品の流通や染色コストの削減、機能性繊維の要求の増大から付加価値のある繊維加工技術の探索を行っていた。

(研究の目的及び目標)

本研究は、株式会社ヨネセンの糸への連続加工技術と国立大学法人京都工芸繊維大学、住江織物株式会社の電子線グラフト技術を融合し、糸への連続式電子線グラフト重合法を確立することにより、安定した電子線グラフト加工技術を開発し、汎用繊維から新しい高機能繊維の創造を行い、医療・福祉、安心・安全な高機能繊維製品の開発技術を確立することを目標とする。

また電子線グラフト重合により高耐久性高機能繊維を開発する上で、下記の課題がある。

- i) 電子線照射によって繊維上に生じたラジカルは不安定なため、工程間を移動する際、空気中の酸素によってラジカルが失活するため、反応効率が非常に悪い。
- ii) 電子線グラフト重合によって加工された繊維は、繊維自身が改質されているため、染色性等の物性が変化し、また、同様の理由で、織・編への適用性も変化するため、既存の技術では、対応が困難である。
- iii) 電子線グラフト重合は、高度な加工方法であり、そのため通常の加工よりもコストがかかるため、生産性等を高める必要がある。また、機能加工としての市場への認知度が低い。

本研究では、これらの課題を解決する検討を行う。

三年間の全体の計画の実施内容は、下記のとおり。

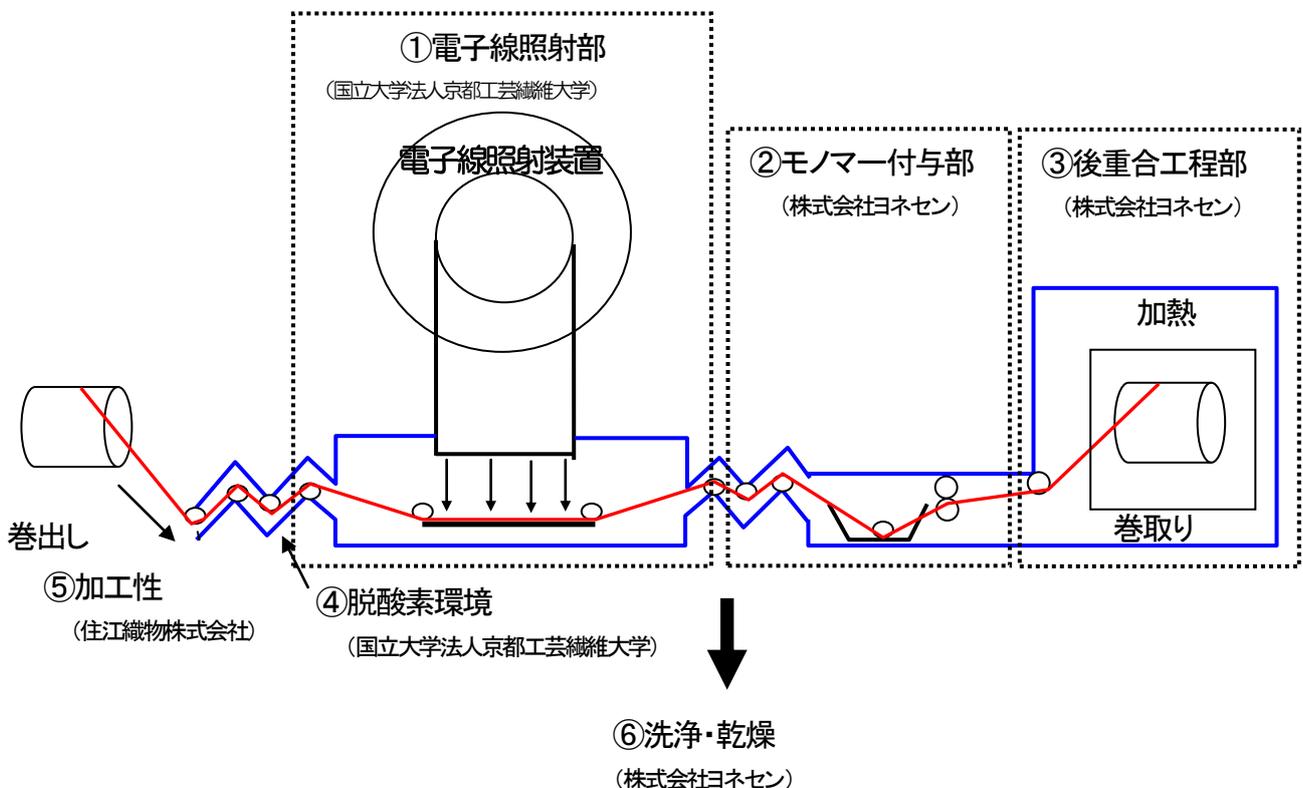
1-1-2. 新しい高耐久性高機能繊維の用途展開の検討

実施内容は、下記のとおり。

I. 連続式電子線グラフト重合法の開発

糸への電子線照射で生成したラジカルは、空気中の酸素の影響で不安定である。そこで電子線照射、モノマー処理、重合工程を窒素雰囲気等により酸素遮断条件かつ連続に行うことのできる装置を作製する。

[装置のイメージ図] 各テーマの課題部分と取り組む中心事業者



I-①電子線照射部の検討（国立大学法人京都工芸繊維大学、住江織物株式会社）

糸への連続式電子線グラフト重合装置において、電子線照射部に求める装置に求める性能を満たす仕様設計を行い、装置を導入する。電子線照射装置について知見を持っている国立大学法人京都工芸繊維大学が中心となって検討を行う。

I-②モノマー付与部の設計・製作（株式会社ヨネセン、住江織物株式会社）

糸への連続式電子線グラフト重合装置において、モノマー付与部は機能性のモノマーを糸へ塗布する工程である。

ヨネセン株式会社は、コーティングやスプレーでの染液の塗布技術を持ち、また、糸へのモノマーの付着のコントロールについても、知見があり、モノマーの塗布については、株式会社ヨネセンが中心となり、最適なモノマー付与装置の検討を行う。

I-③後重合工程部の設計・製作（株式会社ヨネセン、住江織物株式会社）

糸への連続式電子線グラフト重合装置において、後重合工程部に対しては、繊維に対して十分な熱をかけ、重合を行うことが必要である。糸の巻取りの知見及び連続染色での加熱方法に知見を持っている株式会社ヨネセンが中心となって検討を行う。

I-④脱酸素雰囲気環境の設計・製作（国立大学法人京都工芸繊維大学、住江織物株式会社）

糸への連続式電子線グラフト重合装置において、ラジカルを失活させないために、連続装置の全工程において酸素を遮断した環境下で処理を行うことが必要であり、そのための方法として、窒素置換を行い、酸素を遮断する方法の検討を行う。電子線グラフト重合において、脱酸素の知見を持っている国立大学法人京都工芸繊維大学が中心となって検討を行う。

II. 微細加工技術の開発

II-1. で開発した連続式電子線グラフト重合法により、機能性モノマーを繊維にグラフト重合させる微細加工技術を開発する。グラフト重合の確認は、グラフト率により求める。

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{\text{加工後の糸重量(g)} - \text{加工前の糸重量(g)}}{\text{加工前の糸重量(g)}} \times 100$$

より効率のよいグラフト重合を行い、高耐久性で高機能な繊維を開発するため、下記の検討を行う。

II-①加工条件の検討（国立大学法人京都工芸繊維大学、株式会社ヨネセン、住江織物株式会社）

I-1で作製した連続式電子線グラフト重合装置の各工程において、条件を変更した時のグラフト率の関係を求め、最適な加工条件を求める。モノマーはグラフト重合しやすいと言われているアクリル酸を用いて行う。また、それらの知見を元に加工の自動化を行う。グラフト重合の知見を持っている住江織物株式会社を中心となって検討を行う。

Ⅲ. 高耐久性高機能繊維の生産性及び用途展開の検討

新しい高耐久性高機能繊維を市場へ展開するために、量産加工の検討及び用途展開の検討を行う。

目標：

生産性の向上： 100m/min でグラフト率5%owf 以上

用途展開の検討： 機能性サンプル（靴下、タイツ）の作製

上記の目標を達成するために下記の検討を行う。

Ⅲ-1. 量産化に向けた検討

開発した連続式電子線グラフト重合装置を利用した高耐久性高機能繊維の量産化に向け、効率性を上げるための検討を行う。

Ⅲ-1-①品質安定化の検討（株式会社ヨネセン、住江織物株式会社）

量産化を行う前に、安定的な品質で加工できなければならない。加工ムラが少なく、商品価値のある糸を加工するための改良を行う。糸加工の知見を持っている株式会社ヨネセンが中心となって検討を行う。

Ⅲ-1-②生産性向上の検討（株式会社ヨネセン、住江織物株式会社）

糸加工スピードのアップや複数の糸の同時加工についての試験を行い、生産性の向上の検討を行う。また、検討結果を装置に反映し、改造を行う。糸加工の知見を持っている株式会社ヨネセンが中心となって検討を行う。

Ⅲ-2. 新しい高機能繊維の用途展開の検討

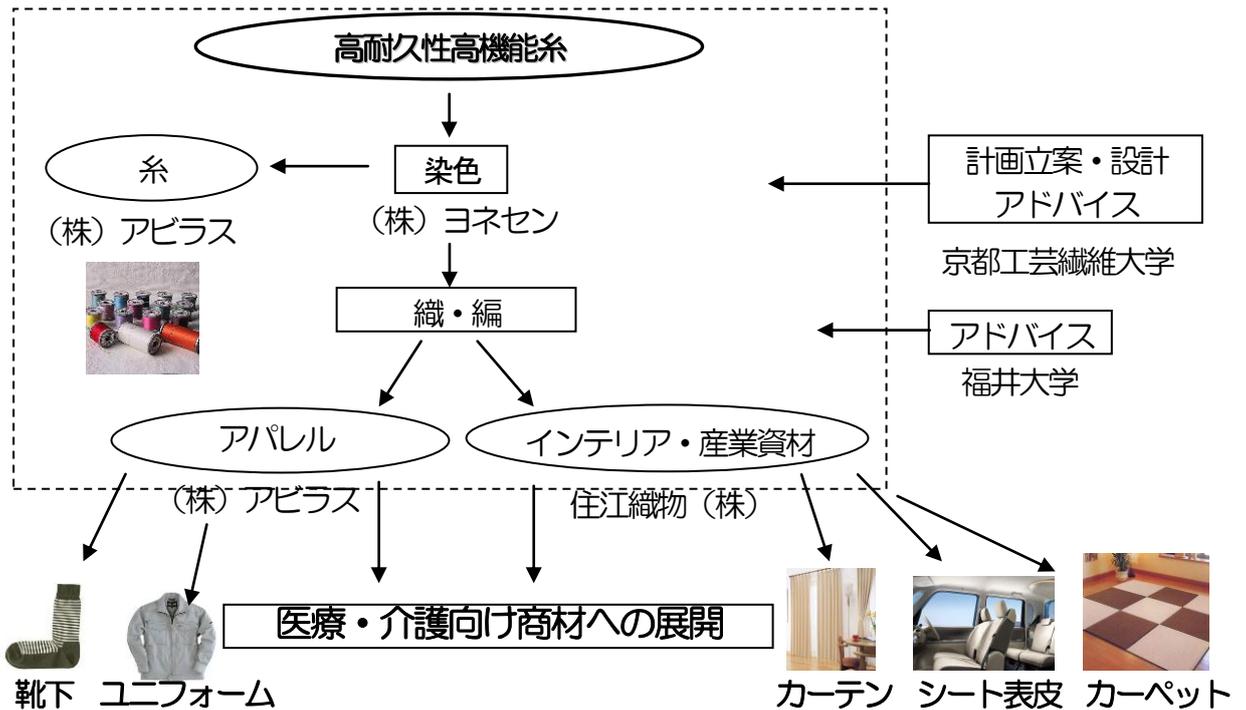
Ⅲ-1-③機能性による用途展開の検討（国立大学法人京都工芸繊維大学、株式会社ヨネセン、住江織物株式会社）

用途に応じた機能性のモノマーを選定し、加工することで、市場ニーズに合った機能性の糸及び織編サンプルを作製する。また、得られたグラフト重合糸からさらに反応を行い、別の機能性を付与する検討も行う。モノマー及びグラフト重合糸の反応について知見のある国立大学法人京都工芸繊維大学が中心となって検討を行う。

Ⅲ-1-④織・編構造による用途展開の検討（住江織物株式会社、株式会社アピラス、株式会社ヨネセン）

用途に応じた織または編構造を検討し、市場のニーズに合った機能性織物または編物のサンプルを作製する。また、複数の機能の糸の織または編構造による複合化を行い、機能の複合化についても検討を行う。糸や靴下について知見がある株式会社アピラスが中心となって検討を行う。

糸・織・編布帛サンプルを作製し、用途展開に応じた改良を行う。



4) 所在地

①事業管理機関

住江織物株式会社 本社 (最寄り駅：大阪市営地下鉄御堂筋線心斎橋駅)
〒542-8504 大阪府大阪市中央区南船場三丁目 11 番 20 号

②研究実施場所 (主たる研究実施場所については、下線表記のこと。)

住江織物株式会社 テクニカルセンター (最寄り駅：JR 関西本線法隆寺駅)
〒639-1064 奈良県生駒郡安堵町窪田 639 番地 1 号

国立大学法人 京都工芸繊維大学 (最寄り駅：京都市営地下鉄烏丸線松ヶ崎駅)
〒606-0951 京都府京都市左京区松ヶ崎御所海道町

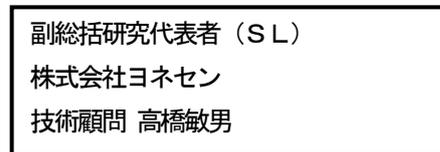
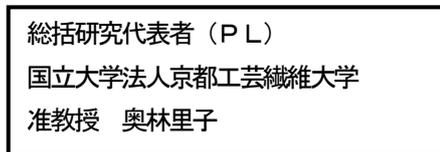
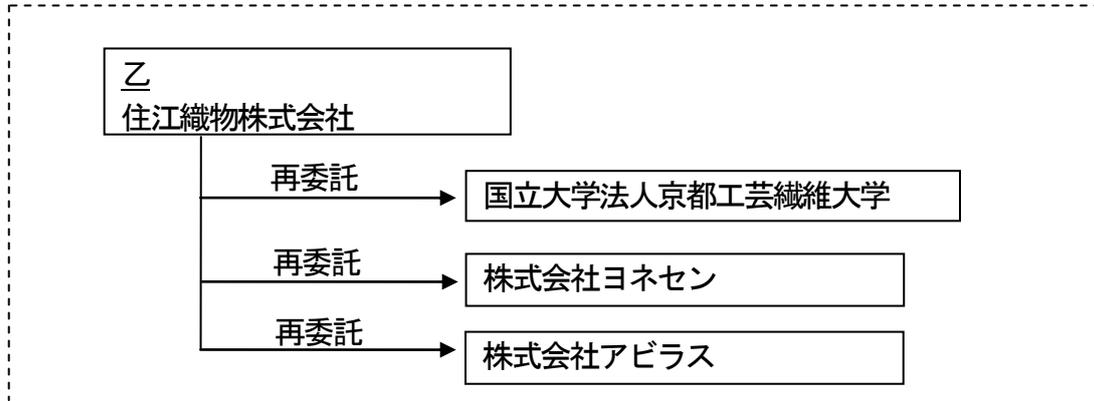
株式会社ヨネセン (最寄り駅：JR和歌山線JR五位堂駅)
〒639-0226 奈良県香芝市五位堂6丁目 171 番地

株式会社アビラス (最寄り駅：近鉄南大阪線高田市駅)
〒635-0035 奈良県大和高田市旭南町 6-16

1-2. 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

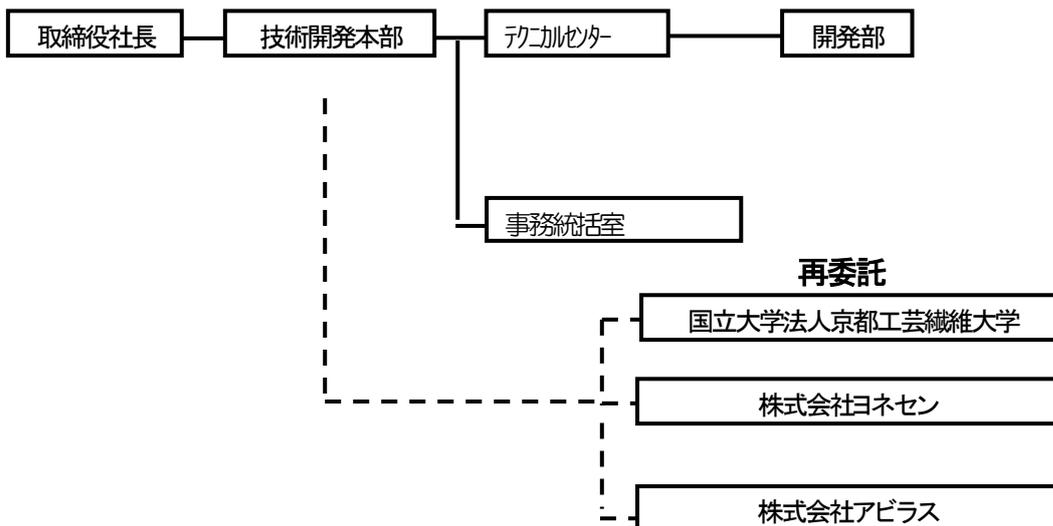
1) 研究組織 (全体)



2) 管理体制

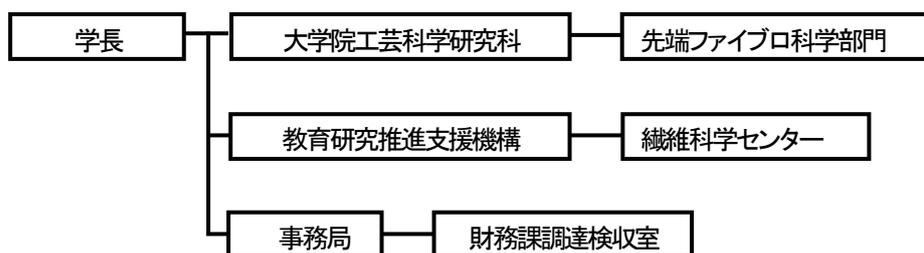
① 事業管理機関

[住江織物株式会社]

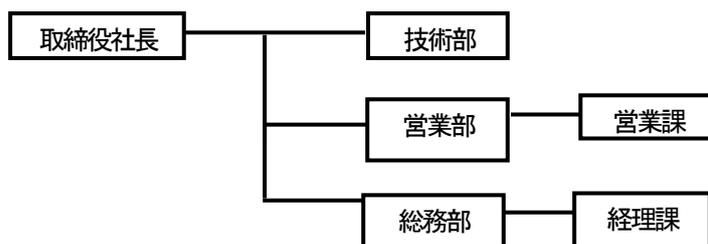


② (再委託先)

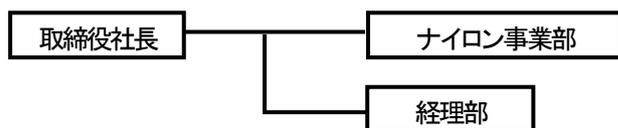
国立大学法人 京都工芸繊維大学



株式会社ヨネセン



株式会社アピラス



(2) 管理員及び研究者

【事業管理機関】 住江織物株式会社

①管理員

氏名	所属・役職
源中 修一	テクニカルセンター 開発部長
西岡 博之	技術開発本部 事務統括室

②研究者

氏名	所属・役職
三村 善英	技術開発部長兼テクニカルセンター長
源中 修一	テクニカルセンター 開発部長
米澤 修一	テクニカルセンター 開発部 グループリーダー
大澤 まゆみ	テクニカルセンター 開発部
西原 和也	テクニカルセンター 開発部
深城 裕子	テクニカルセンター 開発部

【再委託先】

国立大学法人 京都工芸繊維大学

氏名	所属・役職
奥林 里子	先端ファイブプロ科学部門 准教授

株式会社ヨネセン

氏名	所属・役職
高橋 敏男	技術部 技術顧問
今西 達也	営業部 営業課長

株式会社アピラス

氏名	所属・役職
大原 広一	ナイロン事業部

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

住江織物株式会社

(経理担当者)	事務統括室	西岡 博之
(業務管理者)	テクニカルセンター 開発部長	源中修一

(再委託先)

国立大学法人 京都工芸繊維大学

(経理担当者)	財務課調達検収室 経理係 係長	大柳 博功
(業務管理者)	大学院工芸科学研究科 准教授	奥林 里子

株式会社ヨネセン

(経理担当者)	総務部長	山田 博
(業務管理者)	営業部 営業課長	今西 達也

株式会社アピラス

(経理担当者)	経理部 経理課長	生島 恵美
(業務管理者)	取締役社長	射場 康文

(4) 知的財産権の帰属

知的財産権は全て当方に帰属することを希望。

(5) その他

委員 (アドバイザー)

	役職	氏名	役割
1.	福井大学 教授	堀 照夫	グラフト重合条件、染色条件のアドバイス
2.	信州大学 研究員	辻野 政夫	連続加工装置改良のアドバイス

1-3. 当該研究開発の連絡窓口

〒 639-1064 奈良県生駒郡安堵町窪田 634-1
住江織物株式会社テクニカルセンター
センター長 源中修一

第2章 本論

2-1. 電子線グラフト重合について

グラフトとは「接ぎ木」という意味である。グラフト重合は、プラスチックなどの高分子素材に発生したラジカルに、別のモノマー（機能性分子）を反応させ、グラフトすることで、さまざまな機能を付加することが可能である。グラフト重合により、ポリエチレンなどのプラスチックフィルムや繊維等の素材に、イオン吸着機能、接着性・抗菌性、難燃性・消臭性などの機能を付加することができる。

1) 電子線加工の特徴

電子線加工と同様の反応を起こすことは、他の手法でも可能であるが、電子線加工のメリットは大きい。

表2-1-1に熱、電子線、 γ 線、紫外線、低温プラズマの各物理的改質手段をまとめた。

表2-1-1. 各物理的改質手段の比較

	熱	電子線	γ 線	紫外線	低温プラズマ
出力源	-	加速器	^{60}C	ランプ	高周波
エネルギー	$\sim 0.01\text{eV}$	100~12000keV	1330keV, 1170keV	3~6eV	3~10eV
浸透力	-	低 0.1~50mm	高 24cm	極低	極低
エネルギー効率	-	高 85%	低 30%	-	-
反応温度	80~250	常温	常温	40~150	~ 60
開始剤	必要	不要	不要	必要	不要
処理時間	長い	短い 約1秒	長い 1時間以上	長い	長い
エネルギー強度	一定	一定	時間とともに減少	一定	一定
ON/OFF制御	可能	可能	不可能	可能	可能

表2-1-1より、電子線による加工方法は、エネルギー効率が高く、処理時間が非常に短いので、工業的な生産にも非常に適している。また、ON/OFF制御が可能のため、同じ放射線の改質手法である γ 線による加工に比べ、安全性も高い。

2) 電子線照射の単位と性能

線量は kGy(キログレイ)という単位で表し、用途、製品によって必要な線量が変わる。代表的な例を図2-1-6に示す。kGy は「吸収線量」と呼ばれる単位で、1Gy は照射される物質 1kg あたりに 1 ジュールのエネルギー吸収があることを表す。旧単位 Mrad(メガラド)とは、 $10\text{kGy} = 1\text{Mrad}$ の関係がある。

EB装置の出力性能は、 $\text{kGy} \cdot \text{m}/\text{min}$ という単位で表す。また、線量、ビーム電流と処理スピードの関係は、

$$D = \frac{K \cdot I}{V}$$

で示される。ここで、Dは線量 (kGy)、Iはビーム電流 (mA)、Vは処理スピード (m/min) である。Kは各電子線照射装置固有の定数である。この式から、線量はビーム電流に比例し、処理スピードに反比例することが分かる。

3) グラフト重合の分類

電子線でポリマーラジカルをつくる電子線グラフト重合には、同時照射法と前照射法の二つの方法がある。同時照射法はポリマーとモノマーの共存系を照射する方法で、ホモ重合が起きやすい。前照射法は補足ラジカル法ともいわれ、放射線照射してポリマーラジカルをつくり、後からモノマーを導入する比較的ホモポリマーの生成が少ない方法である。前照射法(モノマー溶液浸漬法)は、グラフト反応の制御が容易であり、工業化に適している。[1]

4) ラジカル生成効率 (G値)

電子線がポリマーやモノマーに照射された時、発生するラジカルの生成効率は、ポリマーやモノマーによって異なる。このラジカルの生成効率 (G値) を表2-1-2に示す。

表2-1-2より、ポリエチレンやポリビニルアルコール及びセルロースのG値に比べ、ポリエステルは1/100 程度のG値である。このことは、ポリエステルがその他の素材に比べ、グラフト重合しにくいことを示している。実際、グラフト重合による機能性製品は、ポリエチレンや綿素材では実用化されているがポリエステル素材の製品は実用化されていない。しかしながら、汎用繊維の半数以上はポリエステル素材であり、繊維分野での応用を考える上では、必要不可欠な素材である。グラフト重合の反応効率を決める要因は、生成効率の他に生成したラジカルの酸素による失活が影響する。酸素の影響については、後に述べる。

また、同時照射法の場合、幹ポリマーのG値よりもモノマーのG値が高いとホモポリマーが生じやすいため、ポリマーのG値は、モノマーのG値より低いことが望ましい。

表2-1-2. 各種ポリマー及びモノマーにおけるラジカル生成のG値[2]

ポリマー	G値	モノマー	G値
ポリエチレン	2.9~4.5	メチルアクリレート	6.3~15
ポリプロピレン	3.3	メチルメタクリレート	5.5~11.5
ポリスチレン	1.5~3	アクリロニトリル	5~5.6
ポリイソブレン	2~4	スチレン	0.69
ポリメチルメタクリレート	6~12		
ポリビニルアセテート	6~12		
ポリビニルアルコール	~10		
ポリエチレンテレフタレート	0.023, 0.025		
ポリビニルクロライド	1.7~2.1		
ポリアミド	0.1~1.1		
セルロース	~10		
ウール	0.8		

5) ラジカル重合における酸素の影響

連鎖反応の活性種であるラジカルは、酸素と反応して比較的安定なパーオキシラジカルを形成して不活性化しやすい。従って、ラジカル重合は方法の如何を問わず一般に無酸素条件で行う。電子線グラフト重合の一連の工程でいかに酸素を除去するかが、重合率を左右する大きな課題であり、本研究では、空気中の酸素の影響を減らし、ポリエステル等の繊維で高効率なグラフト重合を行う検討を行う。

6) まとめ

電子線を利用したグラフト重合は、

- ① 他の方法に比べ、非常に効率の高い反応である。
- ② 開始剤が不必要である。
- ③ 前照射法では、ホモポリマーが少なく、重合の制御が可能である。
- ④ ポリマー基材により、反応のしやすさに大きな違いがある。
- ⑤ ポリエステルのようなG値の低い素材で反応させる場合、酸素の除去は不可欠である。

文献

1. 幕内恵三, 「ポリマーの放射線加工」, ポリマーダイジェスト, 1999, 7
2. Y.Tabata, Y. Ito, S. Tagawa, “CRC Handbook of Radiation Chemistry”, Boston, p.721

2-2. 連続式電子線グラフト重合法の開発

糸への電子線照射で生成したラジカルは、空気中の酸素の影響で不安定であり、電子線照射、モノマー処理、重合工程を窒素雰囲気等により酸素遮断条件かつ連続に行うことのできる装置を作製する。

本項では、装置の各部位の検討課題を明確にし、検討および検証を行った。

2-2-1. 電子線照射部の検討

電子線照射部において求められる性能としては、下記の性能が挙げられる。

- i) 電子線照射が繊維に対して内部まで均一に行われること。
- ii) 繊維上にラジカルが発生する十分な線量を照射できること。

i)、ii) について検討を行い、電子線照射装置の仕様決定を行った。

1) 照射部の検討

電子線照射の繊維内部への浸透度合いは、繊維の太さと装置の加速電圧に影響する。

まず、本事業で使用する糸と用途を表2-2-1-1にまとめた。

一般的に糸の太さは、合成繊維ではデシテックス、綿や綿混素材では、綿番手という単位が使われる。

デシテックス：単位長さ10000mあたりの重さが1gのものを1デシテックスという。

綿番手：単位重さ1ポンド(453.6g)あたりの長さが840ヤード(768m)のものを1番という。

表2-2-1-1. 事業で使用する糸と用途

素材	糸		用途
	デシテックス(dT)	綿番手	
ポリエステル 100%	84	—	介護靴下用
	167	—	
	440	—	車輻用
	1100	—	カーテン用
	1220	—	ラグマット用
	3000	—	タイルカーペット用
	4000	—	
綿100%	197(換算値)	30	介護靴下用
	148(換算値)	40	
綿混(綿50%、ポリエステル50%)	148(換算値)	40	
ナイロン100%	156	—	

また、電子線照射装置は、装置の加速電圧により、電子線の浸透度深さが異なる。装置の加速電圧と電子線の浸透深さの関係のグラフを図2-2-1-1に示す。

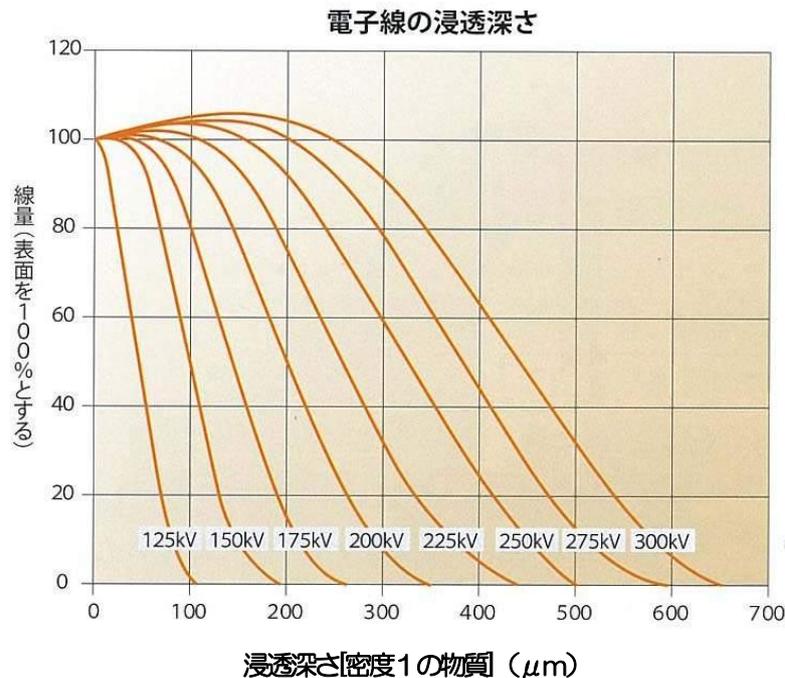


図2-2-1-1. 装置の加速電圧と電子線の浸透深さの関係

また、糸への照射は、糸を走らせる時に反転させることで、両面からの照射が可能となる。すなわち、必要な浸透力は、片面照射で行う時の1/2となる。

そこで、電子線照射内部で糸を折り返すターン構造を導入し、多重で照射を行う方法を検討した。

ガイドローラーにより、ターン構造を取り、パス回数を増やすことで、糸の加工速度をアップさせることができる。

また、電子線照射の照射幅は、糸を往復させるガイドローラー幅を 1.25cm/個と見積り、1.25(cm)×12 個=15 cmの幅とした。

2) 電子線照射装置の選定

電子線照射装置に求められる仕様としては、下記のとおりである。

加速電圧：250kV

照射部構造：糸のターン構造により多重照射できる構造

照射幅：15cm

低エネルギー電子線照射装置のメーカーは、(a) (株) アイエレクトロンビーム、(b) (株) NHV コーポレーション、(c) 浜松ホトニクス (株) の3社がある。

以上三社の中から、研究開発用にさまざまな形状の電子線照射装置の製造ノウハウを持ち、上記の仕様を満たす電子線照射装置を製造できることから、(株) アイエレクトロンビームに決定した。

浜松ホトニクスは、超低エネルギーの照射装置しか扱っておらず、加速電圧250kVの仕様を達成できなかった。また、NHV コーポレーションは、照射部に多重照射できるターン構造を導入することが難しかった。

3) 導入した電子線照射装置

図2-2-1-2に導入した電子線照射装置の写真を示す。また、導入した電子線照射装置の仕様および設置について、表2-2-1-2に示す。



図2-2-1-2. 導入した電子線照射装置〔(株)アイエレクトロンビーム製〕

表2-2-1-2. 電子線照射装置の仕様及び設置について

項目		
設置完了日(検収日)		平成21年1月20日
設置場所		住江織物(株)テクニカルセンター
仕様	加速電圧(kV)	250
	電流(mA)	10
	照射部の構造	開閉構造(内部に糸搬送構造をセット)
	照射幅(cm)	15
	窒素雰囲気条件(※)	4箇所の窒素流入口の設置(※)

(※) 2-2-4項 脱雰囲気環境の設計製作で述べる。

2-2-2. モノマー付与部の設計・製作

糸への連続式電子線グラフト重合装置において、モノマー付与部は機能性のモノマーを糸へ塗布する工程であるが、そこで求められる課題としては、下記のとおりである。

モノマー付与部に求められる課題

- i) 繊維に対して均一にモノマーを塗布できること。
- ii) 繊維へのモノマー付着量をコントロールできること。

繊維に対して均一にモノマー塗布可能なディップ&マングルによる仕様設計を行った。

1) 均一な塗布の確認

分散染料（レッド）を用いて、ディップ&マングルによる繊維への塗布の均一性を目視で確認した。表2-2-2-1にディップ&マングルによる染料付着の均一性を示す。

条件

染料：分散染料（レッド）

マングル圧力：0.1MPa

表2-2-2-1. ディップ&マングルによる染料付着の均一性

糸の種類	染料付着の均一性
ポリエステル 167dT(84f)	均一
綿 1/30	均一
ナイロン 156dT(78dT×2)	均一

2) 塗布のコントロール

手動マングルを用いて圧力コントロールで糸の絞り率のコントロールができるかどうかを確認した。表2-2-2-2にマングル圧力目盛とピックアップ率の関係を示す。

表2-2-2-2. マングル圧力目盛とピックアップ率の関係

糸の種類	圧力目盛			
	0(オープン)	1	2	3
ポリエステル 167dT(84f)	121%	90%	71%	41%
綿 1/30	221%	108%	81%	56%
ナイロン 156dT(78dT×2)	98%	88%	77%	35%

上記の結果より、ディップ&マングルで絞り率のコントロールを行うことができることを確認した。

2-2-3. 後重合工程部の設計・製作

1) 加熱可能な巻取り装置の検討

巻取り装置の種類としては、

- ① ドラム式巻取り機
- ② トラバース式巻取り機

の2種類がある。

トラバース式は、電子制御でトラバースガイドをコントロールしなければならない。温度上昇すると電子制御に影響を与え、加熱には不向きである。

ドラム式巻取り機は、ドラム自体は加熱しても性能として問題ない。

以上の検討より、巻取り装置は、ドラム式の仕様で決定した。

また、巻き取りながら熱をかけることで、巻き取っている間十分熱をかけることができ、また、巻き取った後、そのまま熱をかけ続けることで、未反応のモノマーを反応させることができる。

また、あまり硬く巻きすぎると熱が均一にかからない可能性があるため、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の密度でポビンに巻けるような仕様とした。

2) 加温ボックスの検討

ポリエステル素材で電子線グラフト重合を行うためには、加熱することが必要であることが分かっている。

巻取りを行うボックス内を十分加熱できるよう、シースヒーターを3箇所導入することで、加温ボックス内を 150°C まで温めることができる仕様設計を行った。

2-2-4. 脱酸素雰囲気環境の設計・製作

糸への連続式電子線グラフト重合装置において、ラジカルを失活させないために、連続装置の全工程において酸素を遮断した環境下で処理を行うことが必要であり、そのための方法として、窒素置換を行い、酸素を遮断する方法の検討を行った。

(1) 脱酸素雰囲気環境の検討

電子線照射部から後重合工程部までの全工程において酸素を遮断する環境を作るため、電子線照射部に4箇所の窒素ガス流入口を導入し、モノマー付与部及び後重合工程部に1箇所づつ窒素ガスの流入口を取り付けた。また、電子線照射部から後重合工程部を準密閉構造とし、窒素ガスの漏れを防ぐ構造とした。

(2) 導入した脱酸素雰囲気環境の確認

電子線照射部の酸素濃度は、電子線照射部に $20\text{L}/\text{min}$ の流量で窒素を流入することによって、大気中の酸素濃度 21% が 10min で 10ppm 以下の濃度になった。

その後窒素の流入を続けることによって、 1ppm 以下になることも確認できた。

後重合工程部での酸素濃度は、大気中の酸素濃度 21% が5分で 0.1% 以下(1000ppm 以下)になることを確認した。(後重合工程部用の酸素濃度計では、ppmオーダーの酸素濃度が測定ができないため。)

従来の搬送形の電子線加工では、照射部の酸素濃度は、低くても 500ppm 程度であり、また、モノマー塗布や反応槽では、大気中の酸素濃度($21\%[210000\text{ppm}]$)である。それらと比較しても、非常に高いレベルの脱酸素濃度雰囲気環境を作れたと言える。

2-3. 微細加工技術の開発

開発した連続式電子線グラフト重合装置により、機能性モノマーを繊維にグラフト重合させる微細加工技術を開発する。グラフト重合の確認は、グラフト率により求める。

本項では、より効率のよいグラフト重合を行い、高耐久性で高機能な繊維を開発するため、検討および検証を行った。

2-3-1. 加工条件の検討

作製した連続式電子線グラフト重合装置の各工程において、条件を変更した時のグラフト率について下記の関係性を求め、最適な加工条件を求めた。モノマーはグラフト重合しやすいと言われているアクリル酸を用いて行った。また、それらの知見を元に加工の自動化を行った。

- 照射線量とグラフト率の関係
- モノマー濃度とグラフト率の関係
- 後重合温度及び時間とグラフト率の関係
- 酸素濃度とグラフト率の関係

2-3-1-1. 連続式電子線グラフト重合の工程と各工程における検討事項

連続式電子線グラフト重合は、電子線照射、モノマー付与、重合等の多数の工程を一連の連続加工で行うものであり、各工程の最適化が必要不可欠である。連続式電子線加工装置における各工程部及び検討事項を図2-3-1-1に示す。

2-1-1-2以降では、図2-3-1-1に示す検討事項を各、糸素材において検証する。

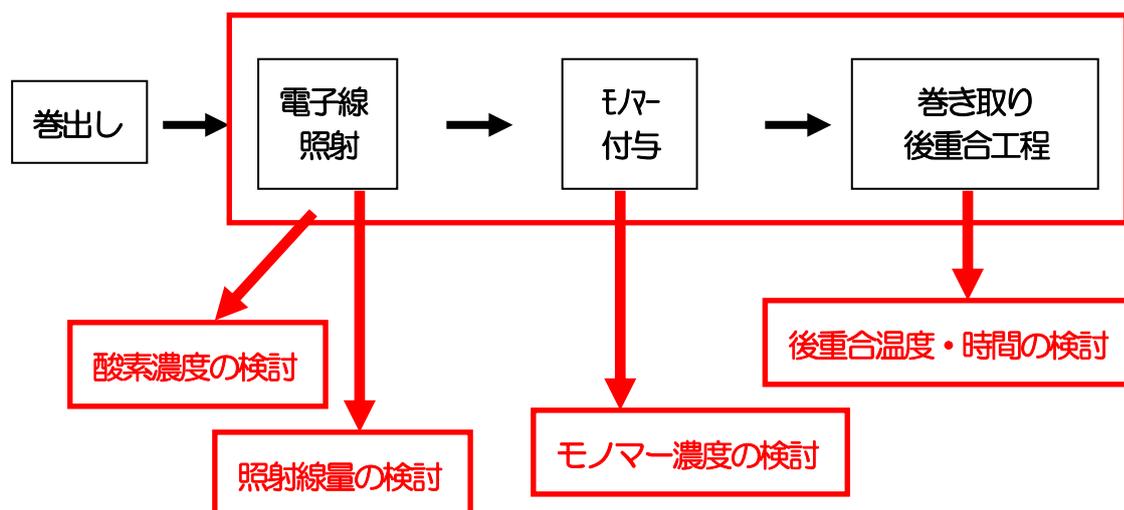


図2-3-1-1. 連続式電子線グラフト重合の各工程および検討内容

2-3-1-2. 糸素材、モノマー

電子線が糸素材に照射された時、発生するラジカルの生成効率は、糸素材やモノマーによって異なる。今回の加工条件の検討では、ラジカルの生成効率（G 値）が中程度、すなわちグラフト重合の難易度が中程度のポリプロピレン素材及び、ラジカルの生成効率（G 値）が低い、すなわちグラフト重合の難易度が高いポリエステル素材の糸を用いて、加工条件の検討を行った。

また、使用するモノマーとしては、グラフト重合の基礎研究で多く用いられ、知見が豊富であり、入手が容易なアクリル酸を用いて試験を行った。

2-3-1-3. ポリプロピレン系（3000dT）での検討

まず、加工条件の検討として、グラフト重合の難易度が中程度であるポリプロピレン素材系で検討を行った。

1) 照射線量及び酸素濃度条件の検討

表2-3-1-1に示すように、照射線量を 25kGy、50kGy、100kGy、150kGy、200kGy、酸素濃度を 21%（大気）、10ppm で比較を行うことで、照射線量と酸素濃度条件の検討を行った。

表2-3-1-1. 反応条件

		条件
糸		素材：PP 繊度：3000dT 128f 原着糸
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		5min
EB 部位	照射線量	25kGy、50kGy、100kGy、150kGy、200kGy で比較
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	111.3%
後重合部	重合温度	80℃
	酸素濃度	21%（大気）、10ppm で比較
	反応時間	10min
	排気	自然排気

図2-3-1-2より後重合部の酸素濃度が 21%（大気）であると 200kGy の照射線量でも全く反応しなかった。後重合部の酸素濃度を 10ppm にすることによって、反応効率が大幅にアップし、照射線量とグラフト重合効率の相関が得られた。また、照射線量 50kGy で反応が平衡に達することが判った。

照射線量とグラフト重合効率の関係

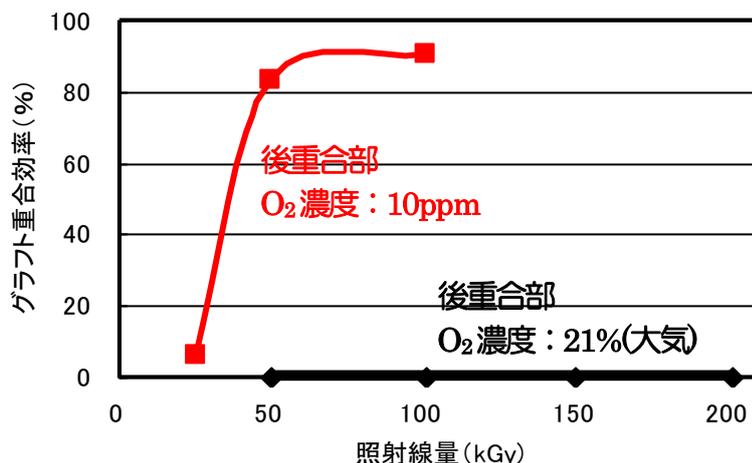


図2-3-1-2. PP系 (3000dT) での照射線量とグラフト重合効率の関係

2) モノマー濃度及び後重合時間の検討

表2-3-1-2に示すように、モノマー濃度を 15%、20%、25%、反応時間を 10min、30min、60min、120min で比較を行うことで、モノマー濃度及び後重合時間の検討を行った。

表2-1-1-2. 反応条件

		条件
系		素材：PP 繊度：3000dT 128f 原着糸
モノマー		15%、20%、25% (アクリル酸) で比較
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		5min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	111.3%
後重合部	重合温度	80°C
	酸素濃度	21%(大気)、10ppm で比較
	反応時間	10min、30min、60min、120min で比較
	排気	自然排気

図2-3-1-3よりモノマー濃度が 20%以上の濃度では、後重合時間 20min で 80%以上のグラフト重合効率を達成し、平衡に達していることが判った。

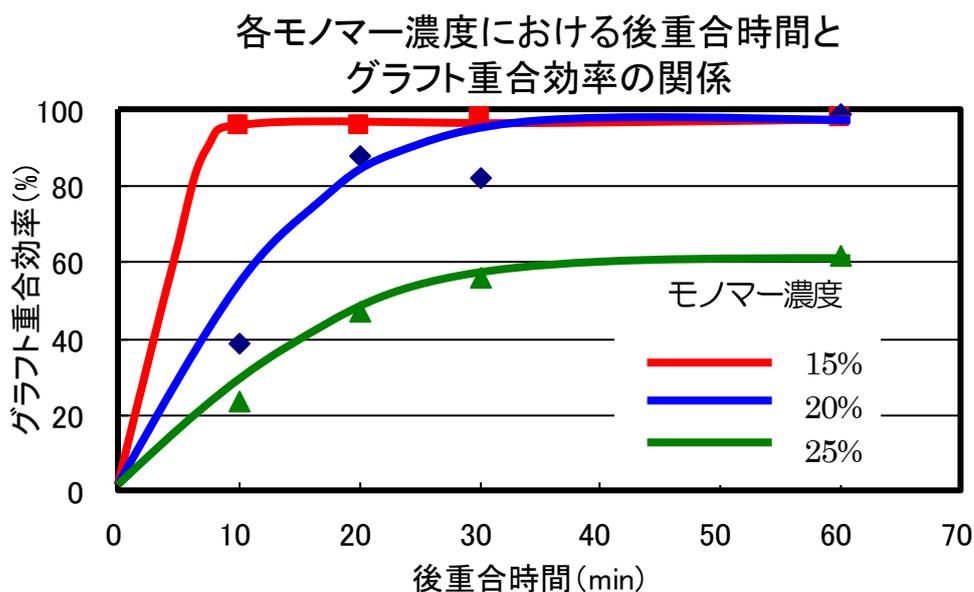


図2-3-1-3. PP 系 (3000dT) での各モノマー濃度における後重合時間とグラフト重合効率の関係

3) 後重合条件、酸素濃度条件の検討

表2-3-1-3に示すように、後重合温度を 30℃、50℃、80℃、100℃、120℃、酸素濃度を 21%(大気)、10ppm で比較を行うことで、後重合条件と酸素濃度条件の検討を行った。

表2-3-1-3. 反応条件

		条件	
糸		素材：PP 繊度：3000dT 128f 原着糸	
モノマー		50% アクリル酸	
溶媒		水	
搬送速度		60m/min	
搬送時間		5min	
EB 部位	照射線量	100kGy	
	酸素濃度	10ppm 以下	
後重合部	Pick up 率	111.3%	
	重合温度	30℃、50℃、80℃、100℃、120℃で比較	
	酸素濃度	21%(大気)、10ppm で比較	
	反応時間	10min	
		排気	自然排気

図2-3-1-4より後重合部の酸素濃度を 10ppm 以下にすることによって、反応効率が大幅にアップし、温度とグラフト重合効率の相関が得られた。また、後重合温度

80℃で反応が平衡に達することが判った。

後重合温度とグラフト重合効率の関係

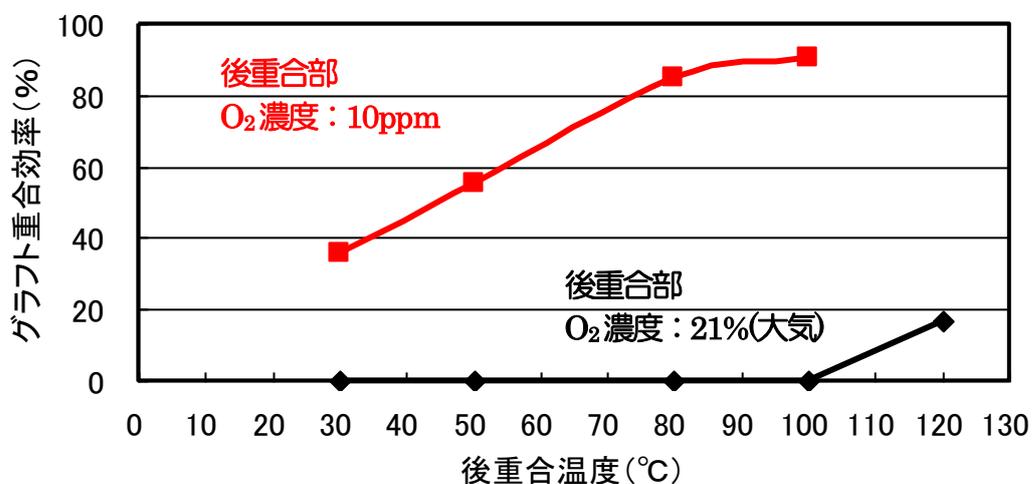


図2-3-1-4. PP系 (3000dT) での後重合温度とグラフト重合効率の関係

4) 溶媒の検討

表2-3-1-4に示すように、溶媒をメタノール：水=1：1、水のみ、モノマー濃度を10%、15%、20%、25%、50%で比較を行うことで、溶媒の検討を行った。

表2-3-1-4. 反応条件

		条件
系		素材：PP 繊度：3000dT 128f 原着糸
モノマー		10%、15%、20%、25%、50% アクリル酸で比較
溶媒		MeOH：水=1:1、水で比較
搬送速度		60m/min
搬送時間		5min
EB 部位	照射線量	100kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	111.3%
後重合部	重合温度	80℃
	酸素濃度	10ppm
	反応時間	10min
	排気	自然排気

図2-3-1-5より、モノマーの低濃度環境下では、グラフト重合率は、水とメタノールの混合溶媒よりも水溶媒の方がグラフト重合効率が高いことが判った。

モノマー濃度とグラフト重合効率の関係

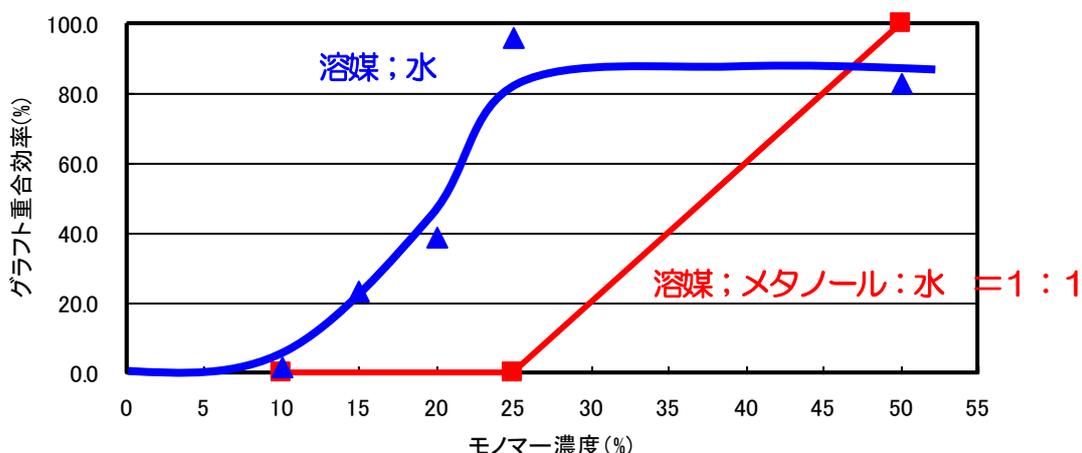


図2-3-1-5. PP系(3000dT)での各溶媒におけるモノマー濃度とグラフト重合効率の関係

2-3-1-4. ポリエステル系での検討

次に、加工条件の検討として、グラフト重合の難易度の高い、汎用繊維のポリエステル素材の糸で検討を行った。まず、糸搬送が容易な3000dTの太い糸で検討を行った。

1) 照射線量及び酸素濃度条件の検討

表2-3-1-5に示すように、照射線量を25kGy、50kGy、100kGy、150kGy、200kGy、酸素濃度を21%(大気)、10ppmで比較を行うことで、照射線量と酸素濃度条件の検討を行った。

表2-1-1-5. 反応条件

		条件
系		素材: PET 織度: 3000dT 192f 生地
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		5min
EB 部位	照射線量	25kGy、50kGy、100kGy、150kGy、200kGy で比較
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	74.2%
後重合部	重合温度	120℃
	酸素濃度	21%(大気)、10ppm で比較
	反応時間	10min
	排気	自然排気

図2-3-1-6より、PP系同様、後重合部の酸素濃度が21%（大気）であると200kGyの照射線量でも全く反応しなかった。後重合部の酸素濃度を10ppmにすることによって、反応効率が大幅にアップし、照射線量とグラフト重合効率の相関が得られた。また、照射線量50kGyで反応が平衡に達することが判った。

照射線量とグラフト重合率の関係

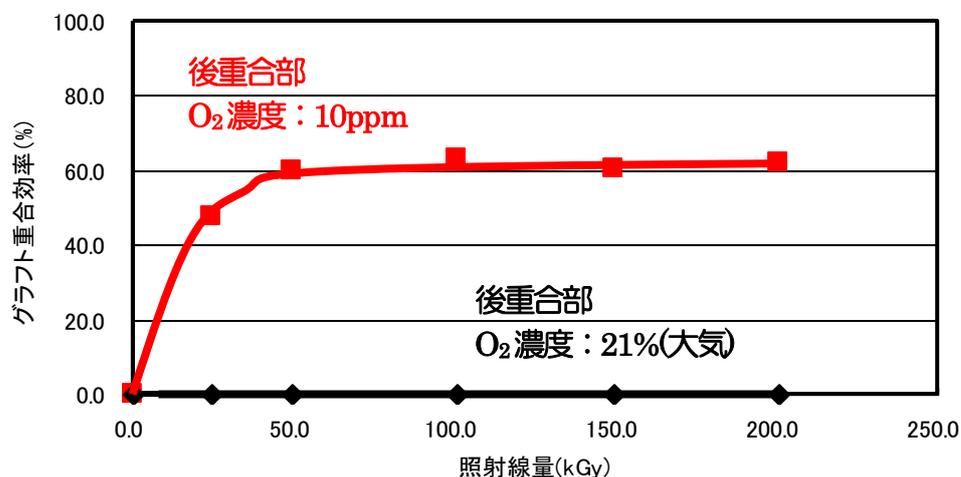


図2-3-1-6. PET系（3000dT）での照射線量とグラフト重合効率の関係
2) モノマー濃度及び後重合時間の検討

表2-3-1-6に示すように、モノマー濃度を25%、40%、50%、反応時間を10min、30min、60min、120minで比較を行うことで、モノマー濃度及び後重合時間の検討を行った。

表2-3-1-6. 反応条件

		条件
系		素材：PET 織度：3000dT 192f 生地
モノマー		25%、40%、50%（アクリル酸）で比較
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		5min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	74.2%
	重合温度	120℃
後重合部	酸素濃度	10ppm
	反応時間	10min、30min、60min、120min で比較
	排気	自然排気

図2-3-1-7より、濃度が低いほど、平衡に達するまでに時間がかかり、アクリル酸50%では、30minで平衡に達することが判った。

後重合時間とグラフト重合率の関係

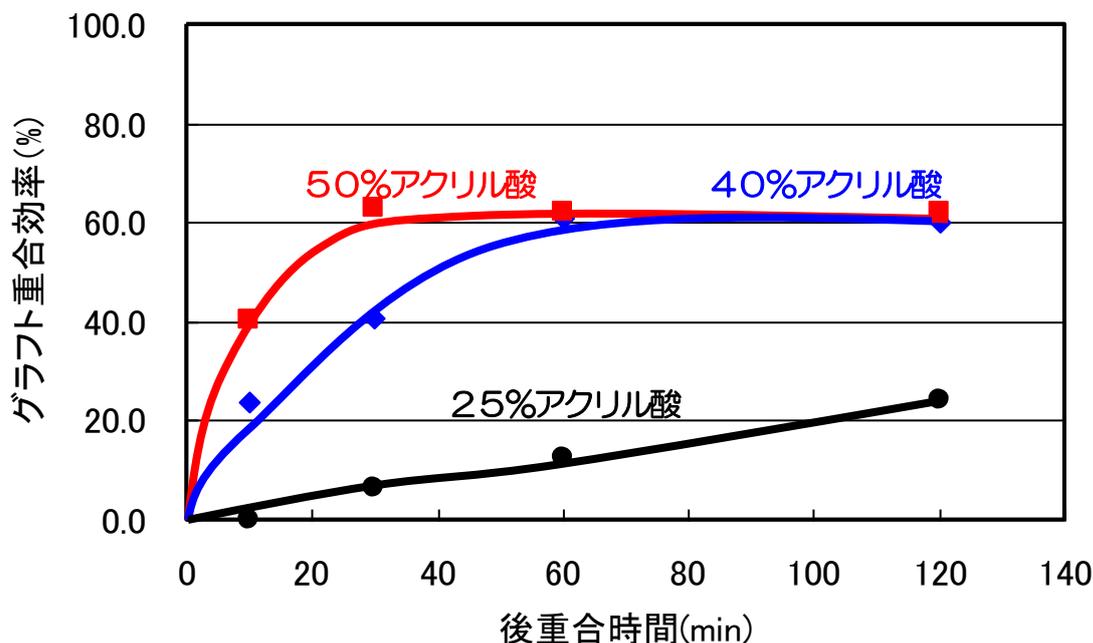


図2-3-1-7. PET 糸 (3000dT) での各モノマー濃度における後重合時間とグラフト重合効率の関係

3) 後重合条件、酸素濃度条件の検討

表2-3-1-7に示すように、後重合温度を 30℃、50℃、80℃、100℃、120℃、140℃、酸素濃度を 21%(大気)、10ppm で比較を行うことで、後重合条件と酸素濃度条件の検討を行った。

表2-1-1-7. 反応条件

		条件
糸		素材：PET 繊度：3000dT 192f 生地
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		5min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	74.2%
後重合部	重合温度	30℃、50℃、80℃、100℃、120℃、140℃で比較
	酸素濃度	21%(大気)、10ppm で比較
	反応時間	10min
	排気	自然排気

図2-3-1-8より、後重合部の酸素濃度が21%(大気)であると、140℃かけても全く反応しなかったが、後重合部の酸素濃度を10ppm以下にすることによって、反応効率が大幅にアップし、温度とグラフト重合効率の相関が得られた。また、後重合温度120℃で反応が平衡に達することが判った。

後重合温度とグラフト重合率の関係

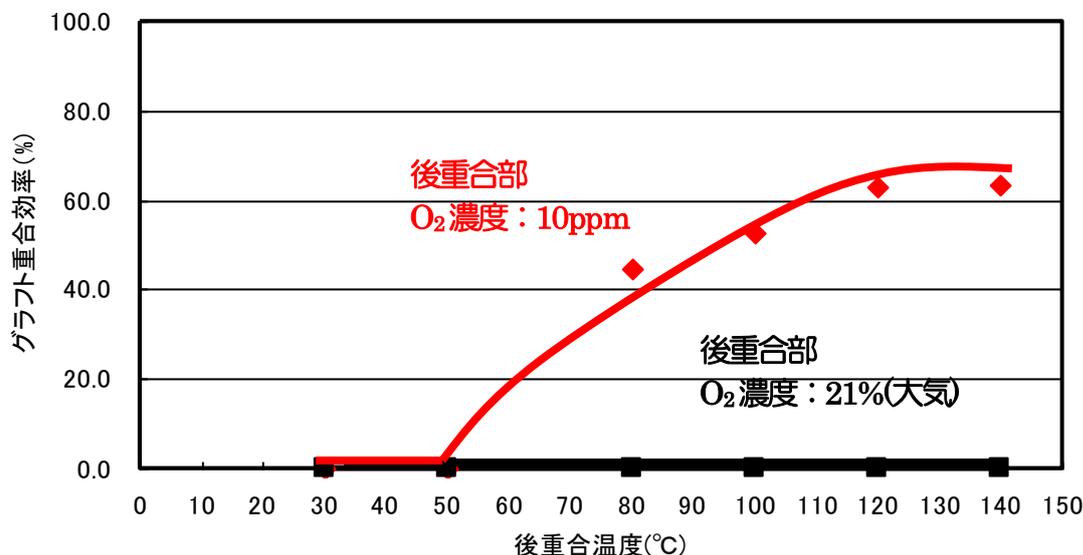


図2-3-1-8. PET系(3000dT)での後重合温度とグラフト重合効率の関係
 また、1100dT及び167dTでPET繊維についても同様の実験を行い、最適加工条件を求めた。167dTのPET繊維はアパレルで使用される繊維である。

2-3-1-5. 加工条件の検討まとめ

2-3-1-3、2-3-1-4まで述べてきた検討結果のまとめ、すなわちPP系(3000dT)、PET系(3000dT、1100dT、167dT)において今回の検討から得られた最適加工条件とグラフト重合効率を表2-3-1-8に示す。

表2-3-1-8. 今回の検討から得られた最適加工条件

		条件			
糸	素材	PP	PET	PET	PET
	繊維度(dT)	3000	3000	1100	167
	7行刈外数	128	192	288	48
モノマー	種類	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸
	濃度%	20	50	50	50
	溶媒	水	水	水	水
搬送速度(m/min)		60	60	60	60
搬送時間(min)		5	5	10	10
EB 部位	照射線量 (kGy)	50	50	50	100
	酸素濃度 (ppm)	10	10	10	10
溶液槽	Pick up 率 (%)	111.3	74.2	40.9	48.8
後重合 部	巻取り時温度 (°C)	80	120	100	30
	反応時温度 (°C)	80	120	100	100
	酸素濃度 (ppm)	10	10	10	10
	反応時間 (min)	20	30	10	30
排気		自然排気	自然排気	自然排気	自然排気
グラフト重合効率(%)		88.0	63.1	66.4	52.8

PP 繊維や太い PET 繊維では後重合は巻取りながら熱をかけることで反応できたが、167dT の糸では、温度が100°C以上になると、ほとんど反応しなかった。これは、糸の太さが、これまでに使用していた糸(3000dT や 1100dT) の糸に比べて非常に細いため、ピックアップ(付着)する液(モノマー)の量が極端に少なく、巻き取っている最中に熱でモノマーが揮発してしまったと考えられる。そこで、巻取り時に30°Cで巻き取った後、加熱を行うことで、100°C以上でも50%以上の効率で反応を行うことができた。

2-3-1-6. 自動切替装置の検討

22年度に導入した連続式電子線加工装置は、一つのボビンをセットし、アクリル酸を投入し、脱酸素状態にしてから搬送を開始し、電子線照射、モノマー付与、巻き取り・重合反応を行った後、取り出す装置である。

しかしながら、脱酸素状態にするための時間が30分以上かかり、一度反応が終了したボビンを取り出すと、酸素が入るため、また加工を開始するまでに30分以上かかるため非常に効率が悪く、窒素の使用量も非常に多くなる。また、モノマーも500mL程度の量しか入れられず、一つのボビンに対しても目的の量を加工した糸を巻くことができない。

以上の問題より、連続式電子線グラフト重合を密閉性を保ったままボビンを切替え、目的の量の加工を行えるよう、改造を行った。

電子線連続加工装置のボビン自動切替を行うに当たっての改造のポイントを以下に示す。

- 1) 脱酸素雰囲気との密閉性を保ったまま、モノマーを自動投入できること。
- 2) 巻き取り部と加温槽を別々に加熱でき、巻き取り時間、加温時間を調節できること。

今回の装置の改造の設計図を図2-3-1-9に示す。

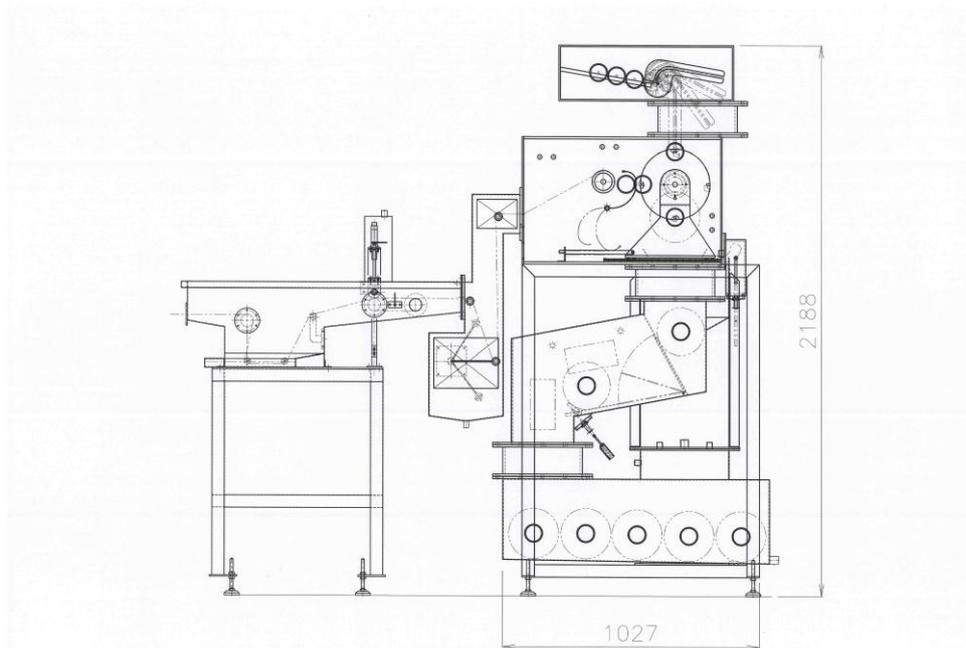


図2-3-1-9. 連続加工装置改造 設計図

以下に、装置の改造に関する各ポイントについて、詳しく述べる。

1) モノマー自動投入装置の設置

今までの装置では、モノマー溶液投入時には溶液槽の蓋を開け、補充していたため、外部から酸素が入ったが、薬液タンク及びフロートスイッチを付けることで、外部からの酸素流入が起こらず自動でモノマーを投入できるようになった。

図2-3-1-10に薬液タンク及びフロートスイッチを示す。

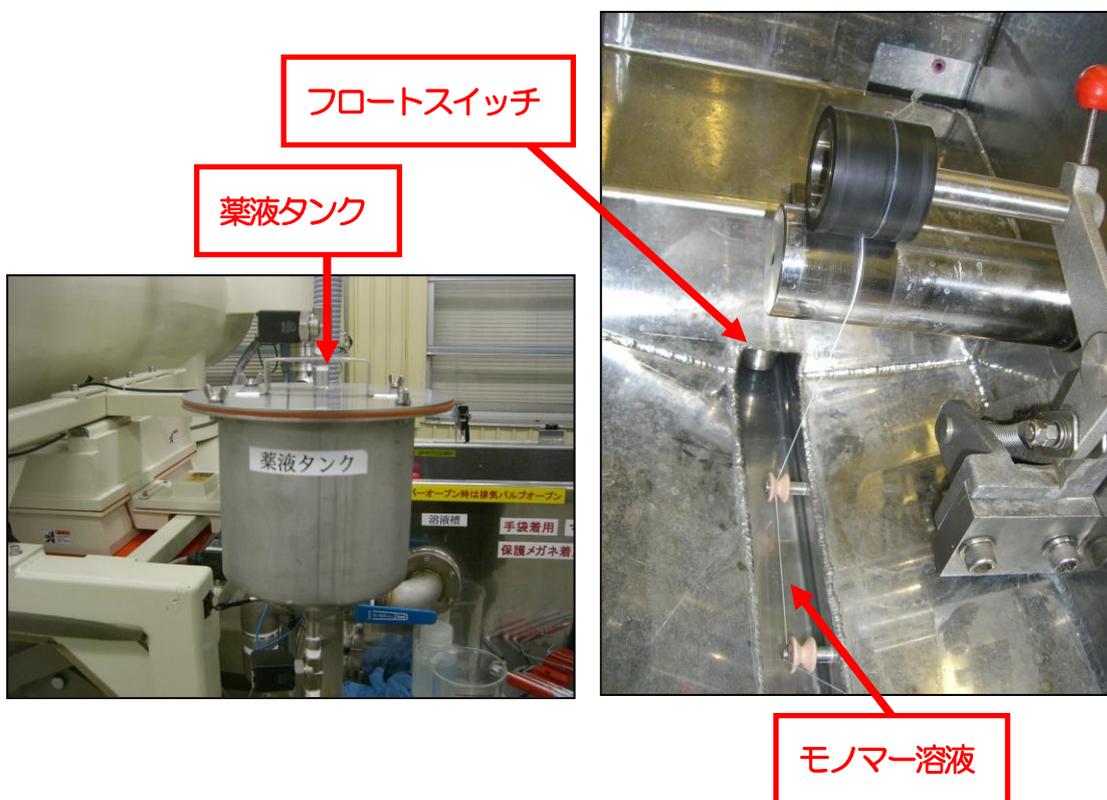


図2-3-1-10. 薬液タンク及びフロートスイッチ

2) 巻取部、加温槽のヒーター及び仕切りとタイマープログラム

巻取部に3つのヒーター、加温槽に2つのヒーターを設置し、巻取部、加温槽の間に仕切りを設けることで、各部位を別々に温度制御することが可能となった。

また、巻取り、加温のタイマープログラムを導入することで、各工程の時間制御ができるようになった。

2-4. 量産化に向けた検討

開発した連続式電子線グラフト重合装置を利用した高耐久性高機能繊維の量産化に向け、効率性を上げるための検討を行った。

2-4-1. 品質安定化の検討

量産化を行う前に、安定的な品質で加工できなければならない。加工ムラが少なく、商品価値のある糸を加工するための改良を行った。

2-4-1-1. 評価方法

品質安定化の検討について、糸全体がグラフト重合しているかどうかをグラフト率で評価し、糸1本の中でのグラフト重合ムラの評価をカチオン染料染色による色ムラによって評価を行った。

また、カチオン染料は、 COO^- や SO_3^- などの酸性基と結合する染料である。

アクリル酸がグラフト重合した繊維は、グラフト重合したポリアクリル酸の COO^- 部位にカチオン染料で染色することができ、グラフト重合ムラの評価を色のムラで評価することが可能となる。

一般的なカチオン染料の分子構造の一例とアクリル繊維間の結合形成の模式図を図2-4-1-1に示す。

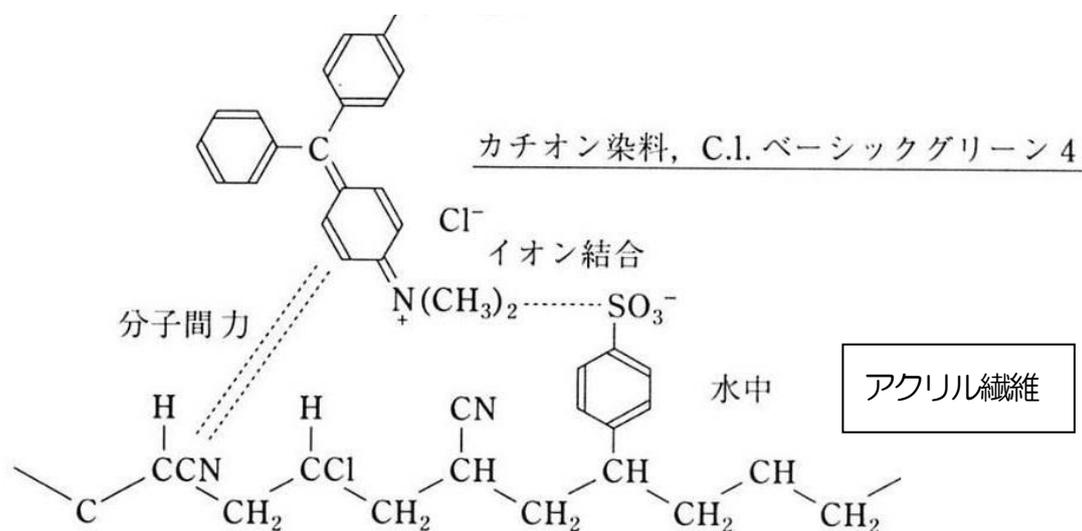


図2-4-1-1. 一般的なカチオン染料の分子構造の一例と繊維間の結合形成の模式図

2-4-1-2. ポリプロピレン系（3000dT）の評価

ポリプロピレン系（3000dT）の評価を行った。
加工条件を、表2-4-1-1に示す。

表2-4-1-1. 加工条件

		条件
系		素材：PP 繊度：3000dT 128f 原着糸
モノマー		20% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		15min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	111.3%
後重合部	重合温度	80℃
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	20min
	排気	自然排気

グラフト率は、18.5%であり、グラフト重合効率（モノマーの利用効率）は 89.1%と非常に高かった。

カチオン染料での染色

青色カチオン染料Cathilon Blue SGLH 0.5%owf、酢酸 1g/L を用いて浴比 1:30,100℃,30min で染色を行った。

図2-4-1-2に染色された糸の写真を示す。



図2-4-1-2. グラフト重合PP系のカチオン染料（青色）染色後
まだらに着色されており、グラフト重合ムラが生じていることが確認された。

2-4-1-3 ポリエステル繊維（1100dT）の評価

ポリエステル繊維（1100dT）の評価を行った。
加工条件を、表2-4-1-2に示す。

表2-1-1-2. 加工条件

		条件
糸		素材：PET 織度：1100dT 288f 生地
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		10min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	40.9%
後重合部	重合温度	100℃
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

グラフト率は、13.8%であり、グラフト重合効率（モノマーの利用効率）は 62.9%と高かった。作製した糸を使用し、編地を作製してカチオン染色によるグラフト重合ムラの検証を行った。

カチオン染料での染色

青色カチオン染料 Cathilon Blue SGLH 0.5%owf、酢酸 1g/L を用いて浴比 1:30, 100℃, 30min で染色を行った。

図2-4-1-3に染色された糸の写真を示す。

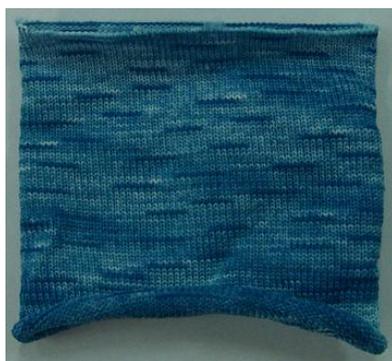


図2-4-1-3. グラフト重合PET糸（1100dT）のカチオン染料（青色）染色後

所々に色の薄い部分が存在し、グラフト重合ムラが生じていることが確認された。
また、167dTのPET糸についても同様の実験を行いグラフト重合ムラが生じていることが確認された。

2-4-1-4. グラフト重合ムラの検証

2-4-1-2、2-4-1-3の結果より、今回作製したグラフト重合糸は、ポリプロピレン系、ポリエステル系の両方でグラフト重合ムラが生じていることが判った。

そこで、各工程における、グラフト重合ムラの発生の可能性について下記に挙げる。

i) 電子線照射ムラ

電子線の照射にムラが発生することにより、グラフト重合ムラが発生する。

ii) モノマー溶液の塗布ムラ

モノマー溶液の塗布ムラが発生することにより、グラフト重合ムラが発生する。

iii) 反応（熱処理）工程

①加熱ムラ

反応時の加熱ムラにより、グラフト重合ムラが発生する。

②液の重力による移行

③乾燥による巻き取りボビン両端からの液の揮発

i) の電子線照射線量ムラに関しては、電子線照射部の幅方向の線量測定ムラについて、線量測定シグを用いて測定したところ、線量ムラはなく均一に照射されており、照射線量ムラではないことを確認した。

また、ii) のモノマー付与工程での塗布ムラについても、分散染料を用いて、マングル部の塗布ムラをPP系（3000dT）、PET系（1100dT、167dT）で検証した。結果、インターレース部（フィラメントがバラバラにならないよう一定間隔毎に糸を絡ませている）で若干のムラは生じていたが、2-4-1-2、2-4-1-3のようなひどいムラは起こっていなかった。

反応（熱処理）工程は、糸をボビンに巻いた状態（静置状態）で熱をかけるため、ヒーターからの距離の違いで温度ムラが生じたり、液の重力による移行、乾燥による両端からの液の蒸発など、グラフト重合ムラの要因になる可能性が多数存在する。

これらのグラフトムラは、巻き取って加熱反応させることが原因で起こるムラであり、それらの問題を解決するために、糸1本での加熱反応の検討を2-4-1-5で行った。

2-4-1-5. 糸1本での加熱反応の検討

グラフトムラをなくすために巻き取った状態で加熱反応させるのではなく、糸1本の状態で加熱反応させることを検討した。また、反応後の水洗、乾燥も連続でできるような装置を検討した。

新工程では、巻取る前に糸1本の状態で加熱反応を行うことで、グラフト重合ムラを抑えることができると考えられる。

2-1-1-6. 加工装置改造の検討

グラフト重合の検討結果より、ポピン状での反応ではあるが、最低でも 10 分は必要のため、糸状で 10 分間連続で熱をかけるためには、ある程度の糸長を反応槽に入れなければならない。

そこで、反応槽での糸長をかせぐために従来からあるサイジングワインダーの乾燥工程を利用した。サイジングワインダーの乾燥部は、2対のリールの間に何周も糸をかけ、乾燥部にある程度の糸長を入れることで、乾燥時間をかせげる仕様となっている。

反応槽に2対のリール（一周 2.4m）を2セット入れ、片側 42 回、計 82 回リールに糸を巻くことで、約 200m の糸を入れることができる設計にした。よって、20m/min の速度で糸を搬送しても連続して、反応槽で 10 分以上の熱をかけることができる。

2-4-1-7. 連続加工装置改造機導入

導入した連続加工装置改造機を図2-4-1-4に示す。

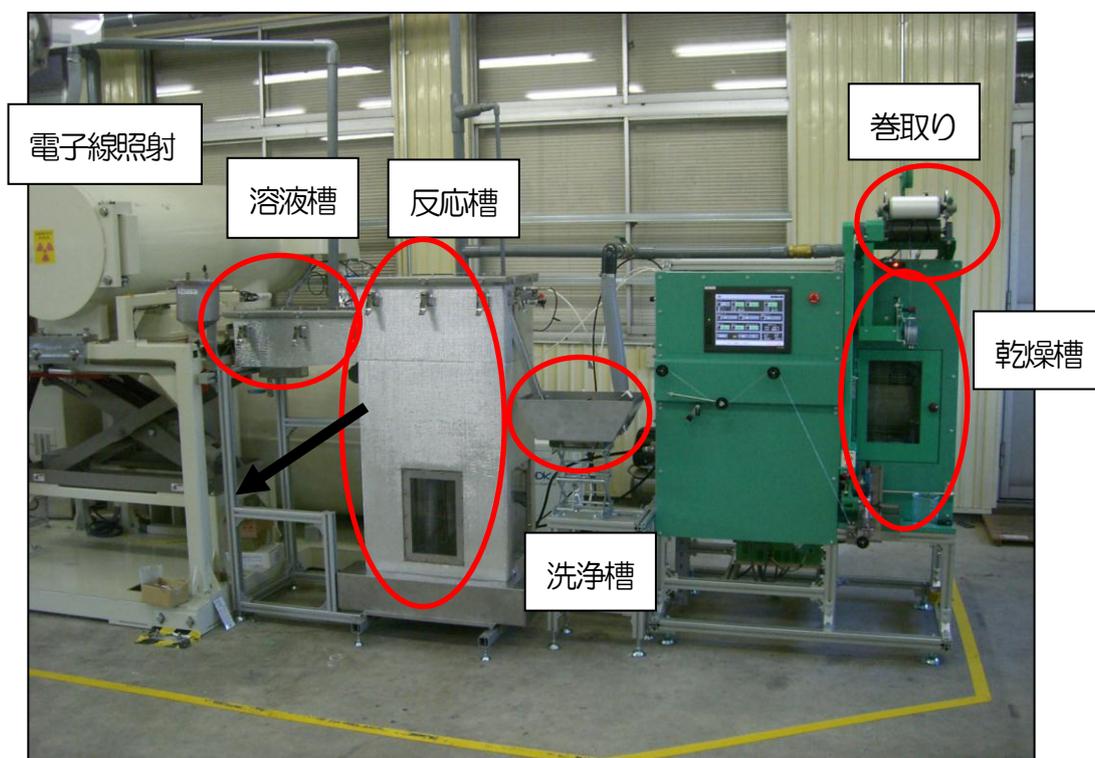


図2-4-1-4. 連続加工装置改造機

溶液槽では、モノマー溶液をディップ・ニップできるよう、糸を浸漬し、その後にマングルで絞れるようになっている。反応槽では、200m の糸長を入れることができるようになっている。また、電子線照射装置と溶液槽と反応槽は密閉になっており、窒素を満たすことができるようになっている。反応槽を出た後、洗浄液に浸すことで、洗浄でき、乾燥槽で乾燥した後、巻き取るようになっている。乾燥槽では、1周 1m の一対のリールがあり、20 周程度まで巻ける仕様となっている。

2-4-1-8. 連続加工装置改造機での反応 (PP 系 3000dT)

連続加工装置改造機を用いて、PP 系 3000dT の反応を行った。

加工条件を表2-4-1-3に示す。グラフト重合率は 23.9%であり、グラフト重合効率 (モノマーの利用効率) 38.1%であった。

表2-4-1-3. 加工条件

		条件
系		素材: PP 繊度: 3000dT 128f 原着系
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		20m/min
搬送時間		20min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	127.4%
後重合部	重合温度	80°C
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

また、カチオン染料によるグラフト重合ムラの検討を行った。染色条件は、2-1-1-4項と同条件で染色を行った。従来の装置 (巻き取って反応させる) に比べて、ムラはかなり抑制されていた。図2-4-1-6に改造後の装置で作製した加工系の染色後サンプルを示す。



図2-4-1-6. 改造後の装置で作製した加工系の染色後サンプル

若干ムラが生じている部分は、インターレース部分とそれ以外の部分でのモノマー液の浸透度合いの差であると思われる。

2-1-1-9. 連続加工装置改造機での反応 (PET 系 1100dT)

連続加工装置改造機を用いて PET 系 1100dT で反応を行った。加工条件を表2-4-1-4に示す。グラフト重合率は、0.9%であり、グラフト重合効率は、5.3%とかなり低かった。

表2-4-1-4. 加工条件

		条件
系		素材：PET 織度：1100dT 288f 生地
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		20m/min
搬送時間		40min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	34.2%
後重合部	重合温度	100°C
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

巻き取って反応させる場合に比べ、糸状で反応させる場合は、液の揮発によってモノマー量が少なくなってしまうためであると考えられる。

そこで、電気式蒸気発生装置を利用して、反応槽にスチームを水重量換算で 2kg/h で流入させて反応させたところ、グラフト重合率は 1.7%、グラフト重合効率は 10.0%と上昇した。

また、編地を作製し、カチオン染料によるグラフト重合ムラの検討を行った。染色条件は、2-4-1-3項と同条件で染色を行った。従来の装置（巻き取って反応させる）にくらべて、ムラはかなり抑制されていた。図2-4-1-7に改造前と改造後の装置および改造後の装置でスチームを流入して作製した加工糸の染色後サンプルを示す。

改造前に比べて、グラフト率が低いため、色相は全体的に薄くしか染まらなかったが、色ムラはほとんどなく、グラフト重合ムラもほとんどないと考えられる。また、スチーム有で加工した編地はスチーム無しで加工した編地よりも濃く染まっており、同様にムラはほとんど無かった。

以上の結果より、糸状で反応できる装置への改造により、グラフト重合ムラを抑制することができた。



糸状で反応 (加熱)

糸状で反応 (加熱+スチーム)

図2-4-1-7. 改造後の装置で反応させた加工糸の編地染色後サンプル

2-4-2. 生産性向上の検討

糸加工は、布での加工に比べ加工生産性が低い。そのため、糸加工スピードのアップや複数の糸の同時加工についての試験を行い、生産性の向上の検討を行った。

2-4-2-1. 加工スピードアップの検討

従来 60m/min の速度で加工を行っていたが、品質安定化改造前の装置でポリエステル糸 1100dT を用いて、120m/min での加工の検討を行った。加工条件を表2-4-2-1に示す。120m/min の加工でも問題なく搬送でき、グラフト率も 60m/min の時と同様 13.8%であった。

表2-4-2-1. 加工条件

		条件
糸		素材：PET 繊度：1100dT 288f 生地
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		120m/min
搬送時間		10min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	40.9%
後重合部	重合温度	100°C
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

2-4-2-2. 引き揃え加工の検討

糸加工の場合、連続の加工では、糸が細くなればなるほど加工生産性が落ちる。また、今回品質安定化のために改造した装置は、反応部で糸を 10min 以上滞在させなければならぬため、ある程度以上加工速度をアップさせることは難しい。そこで、引き揃え加工を行い、数本の糸を同時に加工し、加工生産性を上げる検討を行った。

i) 綿糸 (30 番手) の場合

綿糸 30 番手を 10 本引きそろえて加工を行ったが、巻出しから巻取りまで、糸が燃れたり、からまったりすることなく、スムーズに加工できた。巻出しと巻取りの様子を図2-4-2-1に示す。また、加工条件を表2-4-2-2に示す。グラフト重合率は 21.4%であり、グラフト重合効率は 88.4%と高かった。



巻き出し部



巻き取り部

図2-4-2-1. 綿糸30番手10本引きそろえ加工の様子

表2-4-2-2. 加工条件

		条件
糸		素材：綿 番手：30番手（精練済） 10本引き揃え
モノマー		25% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		20m/min
搬送時間		60min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	96.8%
後重合部	重合温度	80°C
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

ii) ポリエステル糸 1100dT の場合

ポリエステル糸 87dT の引き揃え加工の検討を行った。使用したポリエステル糸は、巻き出しの部分で糸がよじれる現象（スナール）が起こり、引き揃えることができなかった。

そこで、巻出し部で糸1本1本にストレージテンサーと呼ばれる糸に張力をかける装置を導入し、スナールが起こるのを防止した。

ストレージテンサーを12個導入し、12本引きそろえて加工を行った。

加工条件を表2-4-2-3に示す。グラフト重合率は 13.8%であり、グラフト重合効率 は 60.1%であった。引き揃え後の繊度は 1008dT であり、1100dT の結果（グラフト重合率 13.8、グラフト重合効率 62.9%）とほぼ同じことから、1本の時と同様に引き揃えて加工を行うことができたと考えられる。

表2-4-2-3. 加工条件

		条件
系		素材：ポリイソル 84dT 12本引き揃え
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		60min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	45.9%
後重合部	重合温度	100℃
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

2-4-2-2. 分織の検討

引き揃え加工を行った後は、また、元の織度に分けるために分織を行わなければならない。分織は、(株)アイキリオテック社製の分織機を用いて分織 (MAX12 本分織が可能) を行った。綿 30 番手の 12 本引き揃え系、PET84dT の 12 本引き揃え系をそれぞれ 12 本の糸に分織できることを確認した。図2-4-2-2に綿糸 12 本分織の様子を示す。



図2-4-2-2. 綿糸12本分織の様子

2-5. 新しい高機能繊維の用途展開の検討

市場のニーズに対応するため、機能性モノマーの加工を行い、糸や織物サンプルを製作し、用途に応じた改良を行った。

2-5-1. 機能性による用途展開の検討

消臭の機能を持つ機能性のモノマーを選定し、加工し、評価を行った。また、得られたグラフト重合糸からさらに反応を行い、吸湿発熱機能を有する繊維を開発し、評価を行った。

2-5-1-1. 消臭機能を持つモノマーの加工及び性能評価

アンモニア消臭性能を持つアクリル酸、酸消臭機能を持つジメチルアミノプロピルアクリルアミドをグラフト重合し、評価を行った。

i) アンモニア臭消臭繊維の開発

アクリル酸をグラフト重合させることで、アンモニア消臭繊維を開発した。ポリエステル糸（1100dT）を用いて行った。試験に用いた糸および加工条件を、表2-5-1-1に示す。グラフト重合率は13.8%のものを用いた。

表2-5-1-1. 加工条件

		条件
糸		素材：PET 織度：1100dT 288f 生地
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		10min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	40.9%
後重合部	重合温度	100℃
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

アンモニア消臭試験方法は、テドラバッグを用い、繊維評価技術協議会消臭加工マークの試験法（SEK法）で行った。

また、機能性の耐久性を確認するため、洗濯10回後のアンモニア消臭試験を実施した。試験結果を表2-5-1-2に示す。グラフト重合糸のアンモニア消臭性能は、90%以上の消臭性能を示しており、洗濯10回でも洗濯前と同等レベルの性能を維持していた。

表2-5-1-2. アンモニア消臭試験結果

		未加工糸	グラフト重合糸 (洗濯前)	グラフト重合糸 (洗濯10回)
濃度	初期	100ppm	100ppm	100ppm
	2時間後	80ppm	1ppm	3ppm
消臭率		20%	99%	98%

ii) 酸臭消臭繊維の開発

汗臭には、アンモニア臭だけでなく、酢酸やイソ吉草酸などの酸臭も含まれ、その除去が求められている。酸臭の消臭モノマーとして、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを選定し、グラフト重合の検討を行った。この化合物は、重合可能なアクリルアミド基を持っており、また、酸消臭可能な3級アミノ基を有している。ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの構造式を図2-5-1-1に示す。

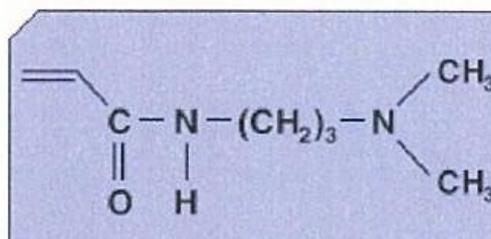


図2-5-1-1. ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの構造式

綿 30 番手を用いて4本引き揃え加工で、検討を行った。加工条件を表2-5-1-3に示す。グラフト重合率は6.3%であった。

表2-5-1-3. 加工条件

		条件
糸		素材：綿30番 4本引き揃え
モノマー		25%ジメチルアミノプロピルアクリルアミド
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		30min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	44.5%
後重合部	重合温度	80°C
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

酢酸消臭試験方法は、テドラーバッグを用い、SEK法で行った。

また、機能性の耐久性を確認するため、洗濯10回後の酢酸消臭試験を実施した。試験結果を表2-5-1-4に示す。グラフト重合糸の酢酸消臭性能は、90%以上の消臭性能を示しており、洗濯10回後でも洗濯前と同等レベルの性能を維持していた。

表 2-5-1-4. 酢酸発消臭試験結果

		未加工系	グラフト重合系 (洗濯前)	グラフト重合系 (洗濯10回)
濃度	初期	50ppm	50ppm	50ppm
	2時間後	20ppm	2ppm	2ppm
消臭率		60%	96%	96%

2-5-1-2. 吸湿発熱繊維の開発

アクリル酸をグラフト重合した繊維のカルボキシル基は、炭酸水素ナトリウム水溶液と反応させることでナトリウム塩となり、高い吸湿性を有する。

表2-5-1-4と同じ加工条件でポリエステル 167dT 系（グラフト重合率：11.2%）の編地を作製し、60℃の2%炭酸水素ナトリウム水溶液中で 30 分間反応させて吸湿発熱繊維を作製した。

次に吸湿発熱評価を行った。評価方法は、編地を 80℃、2 時間乾燥させてからシリカゲルデシケーターの中に入れ、20℃、90%RH の恒温室に入れる。30 分間放置した後、シリカゲルデシケーターから編地を 20℃、90%RH の環境下に取り出し、吸湿させる。吸湿開始から表面温度をサーモグラフで観察し、未加工の編地と比較し、生地全体の平均温度を求めた。

図2-5-1-2に発熱のグラフと吸湿開始5分後のサーモグラフ画像を示す。吸湿5分後に未加工差 2.5℃の発熱を確認した。

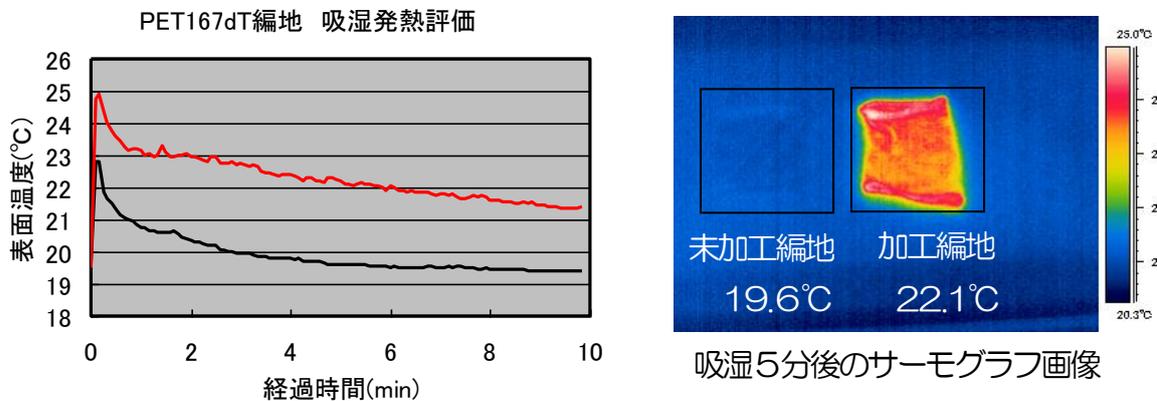


図2-5-1-2. 発熱のグラフと吸湿開始5分後のサーモグラフ画像

2-5-2. 織・編構造による用途展開の検討

本研究のグラフト重合加工により消臭機能、吸湿発熱機能を付与した靴下、織生地、カーペット及び吸湿発熱加工を付与した手袋、タイツサンプルを作製した。靴下では、表系（綿糸）だけでなく、裏系（伸縮糸）にもグラフト重合加工を行い、検討を行った。織生地では、消臭機能と吸湿発熱機能の複合化の検討を行った。また、洗濯10回後の洗濯耐久性評価も行った。

2-5-2-1. グラフト重合系を用いた靴下サンプルの作製と評価

靴下は、表糸と裏糸から成っている。一般的に表糸は綿糸が用いられており、裏糸はポリエステル糸をウレタン糸に巻き付けたカバーリングヤーン (Filament Twisted Yarn : FTY) が用いられている。靴下の構造を図2-2-2-1に示す。本項では、表糸の綿糸 40 番手にグラフト重合系を用いた場合と、裏糸のカバーリング糸部分のポリエステル糸 (84dT) にグラフト重合加工を行った場合で検討を行った。



図2-5-2-1. 靴下の構造

i). 靴下サンプルの作製

a). 表糸 (綿 40 番手) にグラフト重合系を用いた靴下サンプルの作製

綿糸 40 番手に 12 本引き揃えてグラフト重合加工を行った。加工条件を表2-5-2-1に示す。グラフト重合率は、25.9%であった。また、黒色靴下サンプル用綿糸の作製を行った。綿のグラフト重合糸の場合、染色性が悪く、黒色染料で染色済みの綿糸に表 2-2-2-1 の加工条件で加工を行った。グラフト重合率は、11.4%であった。グラフト重合加工を行った後、洗浄・乾燥を行い、分繊機を用いて 12 本に分繊した。表糸としてグラフト重合した綿糸 40 番手2本を用い、裏糸に 22dT ウレタン糸に 84dT ポリエステル糸を巻き付けたカバーリング糸を用いて、紳士用消臭機能靴下 (白・黒) を作製した。

また、婦人用吸湿発熱機能靴下を作製するため、紳士用靴下と同様に婦人用靴下を作製した後、2%炭酸水素ナトリウムを用いて 60°C、30 分間反応させて、婦人用吸湿発熱機能靴下 (白・黒) を作製した。炭酸水素ナトリウム処理後の白色靴下はかなり黄変していた。

表2-5-2-1. 加工条件

		条件
糸		素材：綿 番手：40 番手（精練済）、12 本引き揃え
モノマー		20% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		60min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	74.4%
後重合部	重合温度	80℃
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

b). 裏糸（PET84dT）にグラフト重合糸を用いた靴下サンプルの作製

ポリエステル糸 84dT の糸を 12 本引き揃えてグラフト重合加工を行った後、分織機で 12 本に分織した。加工条件を表2-5-2-2に示す。グラフト重合率は、13.8%であった。また、黒色靴下サンプル用に同様に表2-5-2-2の加工条件でグラフト重合糸の作製を行った後、12 本に分織し、分散染料で黒色に染色した。グラフト率は 12.5%であった。加工後のポリエステル糸（84dT）を 22dT ウレタン糸に巻きつけ、靴下の裏糸用伸縮糸（FTY）を作製した。

表糸に未加工の綿糸（40 番手）2本を用い、裏糸にグラフト重合糸を用いた伸縮糸（FTY）を使用して、紳士用消臭機能靴下（白・黒）を作製した。

また、婦人用吸湿発熱機能靴下を作製するため、紳士用靴下と同様に婦人用靴下を作製した後、2%炭酸水素ナトリウムを用いて 60℃、30 分間反応させて、婦人用吸湿発熱機能靴下（白・黒）を作製した。

表2-5-2-2. 加工条件

		条件
糸		素材：ポリエステル 84dT、12 本引き揃え
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		60min
EB 部位	照射線量	50kGy
	酸素濃度	10ppm 以下
溶液槽	Pick up 率	45.9%
後重合部	重合温度	100℃
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	10min
	排気	自然排気

ii). 靴下サンプルの機能性評価

作製した靴下サンプルについて、アンモニア消臭試験及び吸湿発熱評価を行った。

a). アンモニア消臭評価

作製した紳士用消臭機能靴下サンプルについて、アンモニア消臭試験を実施した。比較として市販消臭靴下（A社消臭加工靴下[素材：綿、ポリエステル、レーヨン、ポリウレタン]）を試験した。アンモニア消臭試験方法は、テドラーバッグを用い、SEK法で行った。また、機能性の耐久性を確認するため、洗濯10回後のアンモニア消臭試験を実施した。

紳士用消臭機能靴下サンプルのアンモニア消臭試験結果を表2-5-2-3に示す。また、洗濯10回後の紳士用消臭機能靴下サンプルのアンモニア消臭試験結果を表2-5-2-4に示す。グラフト重合系のアンモニア消臭性能は、90%以上の消臭性能を示しており、洗濯10回でも洗濯前と同等レベルの性能を維持していた。

表2-5-2-3. 紳士用消臭機能靴下サンプルのアンモニア消臭試験結果

	表系 (綿40番手) 裏系がーリグヤーン (PET84dt)	市販 消臭 靴下	靴下(白)			靴下(黒)		
			未加工系	グラフト 重合系	未加工系	未加工系	グラフト 重合系	未加工系
			未加工系	未加工系	グラフト 重合系	未加工系	未加工系	グラフト 重合系
濃度 (ppm)	初期	100	100	100	100	100	100	100
	2時間後	5	35	0	0	35	0	0
	消臭率(%)	95	65	100	100	65	100	100

表2-5-2-4. 洗濯10回後の紳士用消臭機能靴下サンプルのアンモニア消臭試験結果

	表系 (綿40番手) 裏系がーリグヤーン (PET84dt)	市販 消臭 靴下	靴下(白)			靴下(黒)		
			未加工系	グラフト 重合系	未加工系	未加工系	グラフト 重合系	未加工系
			未加工系	未加工系	グラフト 重合系	未加工系	未加工系	グラフト 重合系
濃度 (ppm)	初期	100	100	100	100	100	100	100
	2時間後	25	35	0	2	35	0	3
	消臭率(%)	75	65	100	98	65	100	97

b). 吸湿発熱評価

作製した婦人用吸湿発熱機能靴下サンプルについて、吸湿発熱試験を実施した。比較として市販吸湿発熱靴下[素材：アクリル、ナイロン、キョウチ、ポリエステル、ポリウレタン]を試験した。試験方法は、サンプルを 80℃、2 時間乾燥させてからシリカゲルデシケータの中に入れ、20℃、90%RH の恒温室に入れる。30 分間放置した後、シリカゲルデシケータから編地を 20℃、90%RH の環境下に取り出し、吸湿させる。吸湿開始から表面温度をサーモグラフで観察し、表糸（綿糸）、裏糸（FTY）ともに未加工のサンプルと比較し、サンプル全体の平均温度を求めた。また、洗濯前と洗濯 10 回後で試験を行い、機能性の耐久性についても確認を行った。

表 2-5-2-5 に吸湿開始 5 分後のサーモグラフ画像を示す。

天然繊維である綿自身もある程度、吸湿発熱性を有しているため、加工なしの靴下でも 4℃～4.5℃程度の発熱が見られた。グラフト重合糸を用いたサンプルは、さらに未加工差 1.0℃以上の発熱を確認できた。表糸（綿 40 番手白糸[グラフト重合率 25.9%]）にグラフト重合糸を用いた靴下（白）は、糸自身のグラフト重合率が他の糸（11%～14%）の 2 倍～2.5 倍程度であったため、発熱性も他のサンプルに対して 2 倍～2.5 倍が確認されたと考える。

また、洗濯 10 回後の靴下は、洗濯前の吸湿発熱性を 90%以上維持しており、洗濯耐久性を有していることを確認した。

また、市販品発熱サンプルは、今回作製した、未加工サンプル（表糸：綿 40 番手 2 本、裏糸：FTY[PU22dT,PET84dT]）との比較では、吸湿発熱性の優位性は確認できなかった。

c). 基本物性評価

次に、作製した靴下サンプルの基本物性評価を行った。基本物性の評価結果を表 2-5-2-6 に示す。ほとんどの物性で基準を満たしていたが、靴下（黒）の表糸（綿糸）にグラフト重合加工したサンプルの摩擦堅牢度（湿式）は、基準（2 級）を満たさなかった。未加工の靴下でも 2 級と非常に悪いため、通常糸の糸自身の染色を改良することで解決できると考える。また、表糸にグラフト重合糸を用いた靴下は、基準はクリアしているが、黒白両方とも摩擦試験の結果が未加工に比べ、悪くなっていた。一方、裏糸にグラフト重合糸を用いた靴下サンプルは、全く問題が無かったことから、基本物性等に影響ないよう、裏糸に機能性糸を用いることは、良い方法であると言える。

表2-5-2-5. 靴下サンプル吸湿発熱評価結果

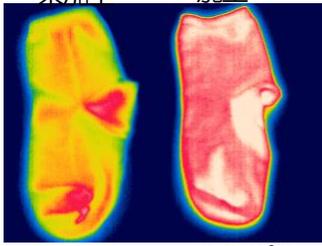
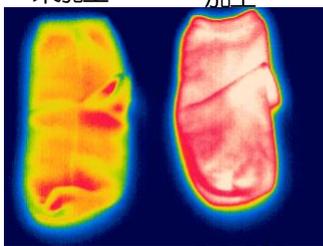
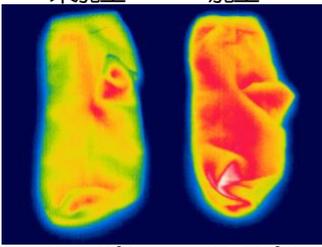
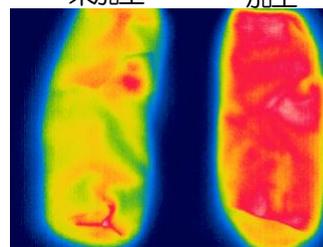
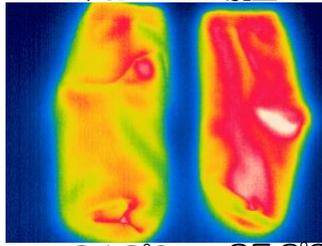
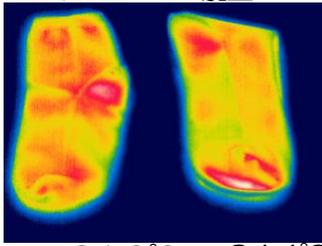
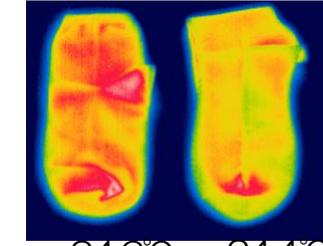
	加工靴下の系組成	洗濯前	洗濯10回後
靴下 (白)	表糸： グラフト 重合糸 (綿糸) 裏糸： 未加工 (FTY)	未加工 加工  24.3°C 26.8°C 未加工差：2.5°C	未加工 加工  24.4°C 26.9°C 未加工差：2.5°C
		表糸： 未加工糸 (綿糸) 裏糸： グラフト 重合糸 (FTY)	未加工 加工  24.3°C 25.3°C 未加工差：1.0°C
	表糸： グラフト 重合糸 (綿糸) 裏糸： 未加工糸 (FTY)	未加工 加工  24.1°C 25.6°C 未加工差：1.5°C	未加工 加工  24.1°C 25.6°C 未加工差：1.5°C
		表糸： 未加工糸 (綿糸) 裏糸： グラフト 重合糸 (FTY)	未加工 加工  24.3°C 25.6°C 未加工差：1.3°C
市販品 吸湿発熱サンプル		未加工 加工  24.6°C 24.4°C 未加工差：-0.2°C	未加工 加工  24.6°C 24.4°C 未加工差：-0.2°C

表2-5-2-6. 靴下サンプルの基本物性評価

サンプル		種類	靴下サンプル						基準	
		色	白			黒				
		表系	未加工	加工	未加工	未加工	加工	未加工		
		裏系	未加工	未加工	加工	未加工	未加工	加工		
	洗濯	変退色	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4	
		汚染	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4	3	
	汗	酸性	変退色	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4
			汚染	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	3
		Alkali	変退色	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
			汚染	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	3
	摩擦	乾式	汚染	4-5	5	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4
		湿式	汚染	4-5	4-5	4-5	2	<u>1</u>	2	2
	水	変退色	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	
		汚染	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	3	
耐洗濯性試験		外観	良	良	良	良	良	良	良	
遊離ホルマリン試験		B法	20 以下	20 以下	20 以下	20 以下	20 以下	20 以下	20 以下	
摩耗試験 (エホム形：スチールロード)			6960	<u>4630</u>	11090	8175	<u>2860</u>	8230	1000 以上	

2-5-2-2. グラフト重合系を用いた織生地サンプルの作製と評価

次に織生地サンプルの作製と評価を行った。織生地の場合、経糸と緯糸があり、グラフト重合系を全面に使用しなくても、例えば、緯糸のみに使用したり、数本に1本グラフト重合系を入れるという工夫ができ、目標の効果に応じて、使用量を調節できる。また、消臭の糸と吸湿発熱の糸の両方を入れることにより、両方の効果を出すことも可能である。

i). 織生地サンプルの作製

織生地サンプルの作製を行った。まず、織生地作製のための糸の加工を行った。消臭機能糸の加工として、糸は、ポリエステル糸（167dT48f）の糸を使用し、加工条件は、表2-5-2-7に示す条件で行った。グラフト重合率は、11.4%であった。また、吸湿発熱糸を作製するため、表2-2-2-7に示す条件でポリエステル糸（167dT48f）を加工した後、2%炭酸水素ナトリウムを用いて60°C、30minで反応させた。グラフト重合率は11.4%であった。

次にレピア織機をもちいて製織を行った。組織は、綾織で、経糸にポリエステル糸（167dT48f）の未加工糸を用い、緯糸にアクリル酸をグラフト重合したグラフト重合糸を全部、未加工糸とアクリル酸グラフト重合糸を1本交互、未加工糸3本アクリル酸グラフト重合糸1本のリピート、未加工糸7本アクリル酸グラフト重合糸1本、アクリル酸をグラフト重合させた消臭機能糸とアクリル酸重合後に炭酸水素ナトリウムで反応させた吸湿発熱糸を1本交互に製織し、計5種類の織生地サンプルを作製した。密度は、経糸：110本/inch、緯糸：70本/inchで行った。

表2-5-2-7. 加工条件

		条件
系		素材：PET 織度：167dT 48f 生地
モノマー		50% アクリル酸
溶媒		水
搬送速度		60m/min
搬送時間		10min
EB 部位	照射線量	100kGy
	酸素濃度	10ppm
溶液槽	Pick up 率	41.8%
後重合部	重合温度	巻取り時：30℃ → 反応：100℃
	酸素濃度	10ppm 以下
	反応時間	30min
	排気	自然排気

i). 織生地サンプルの評価

a). アンモニア消臭評価

作製した織生地のアムモニア消臭性能を確認した。アンモニア消臭試験方法は、テドラーバッグを用い、SEK法で行った。各織生地のアムモニア消臭性能を表2-5-2-8に示す。緯糸に8本に1本のグラフト重合繊維の含有率でも SEK 基準を満たす消臭効果があることを確認した。

また、機能性の耐久性を確認するため、洗濯10回後のアンモニア消臭試験を実施した。試験結果を表2-5-2-9に示す。洗濯10回後も洗濯前に比べ、90%以上の性能維持を確認した。

表. 2-2-2-8. 織生地のアムモニア消臭試験結果

	サンプル組成		アンモニア消臭試験		
	経糸	緯糸	初期濃度 (ppm)	120分後 (ppm)	消臭率 (%)
①	未加工糸	未加工糸	100	75	25
②	未加工糸	消臭機能糸	100	ND	100
③	未加工糸	未加工糸(1/2) 消臭機能糸(1/2)	100	0.5	99.5
④	未加工糸	未加工糸(3/4) 消臭機能糸(1/4)	100	8	92
⑤	未加工糸	未加工糸(7/8) 消臭機能糸(1/8)	100	25	75
⑥	未加工糸	吸湿発熱糸(1/2) 消臭機能糸(1/2)	100	2	98
SEK 基準					70% 以上

表 2-5-2-9. 洗濯 10 回後の織生地のアノモニア消臭試験結果

	サンプル組成		アノモニア消臭試験		
	経糸	緯糸	初期濃度 (ppm)	120 分後 (ppm)	消臭率 (%)
①	未加工糸	未加工糸	100	75	25
②	未加工糸	消臭機能糸	100	ND	100
③	未加工糸	未加工糸(1/2) 消臭機能糸(1/2)	100	1.5	98.5
④	未加工糸	未加工糸(3/4) 消臭機能糸(1/4)	100	8	92
⑤	未加工糸	未加工糸(7/8) 消臭機能糸(1/8)	100	25	75
⑥	未加工糸	吸湿発熱糸(1/2) 消臭機能糸(1/2)	100	2	98
SEK 基準					70% 以上

b). 吸湿発熱評価

経糸にポリエステル系（167dT48f）の未加工糸を用い、緯糸にアクリル酸をグラフト重合させた消臭機能糸とアクリル酸重合後に炭酸水素ナトリウムで反応させた吸湿発熱糸を 1 本交互に製織したサンプルの吸湿発熱評価を行った。評価方法は 2-5-2-1 ii) b) 靴下の吸湿発熱評価と同様に行った。また、洗濯前と洗濯 10 回後で試験を行い、機能性の耐久性についても確認を行った。

表 2-5-2-10 に消臭機能糸と吸湿発熱糸を使用した織生地吸湿開始 1 分後のサーモグラフ画像を示す。吸湿 1 分後の表面温度は未加工差 2.3℃を確認した。また、洗濯 10 回後でも未加工差 2.3℃であり、性能を維持していることを確認した。

表 2-5-2-10. 消臭機能糸と吸湿発熱糸を使用した織生地吸湿開始 1 分後のサーモグラフ画像

織生地	糸組成	洗濯前		洗濯 10 回後	
		未加工	加工	未加工	加工
	経糸： 未加工 (PET84dT) 緯糸： 消臭機能糸： 吸湿発熱糸 =1:1				
		未加工差：2.3℃		未加工差：2.3℃	

2-6. まとめ

I. 連続式電子線グラフト重合法の開発

10ppm以下の窒素雰囲気下で糸を連続的に加工できる装置を開発した。照射部にターン構造を取り、パス回数を増やすことで、糸の加工速度のアップを実現した。

II. 微細加工技術の開発

PP系および3000dT・1100dT・167dTのPET系に対するアクリル酸のグラフト重合において照射線量・モノマー濃度・後重合などの条件を検討し、最適な加工方法を確立した。

III. 高耐久性高機能繊維の生産性及び用途展開の検討

試作した装置を用いて、PET系12本を引き揃えることにより、20m/minの加工速度（1本あたり240m/min）で13.8%のグラフト率を実現できた。また、加工した繊維を用いて消臭機能繊維や吸湿発熱繊維などの高機能繊維を作製できた。

この報告書には、委託業務の成果として、産業財産権等の対象となる技術情報（未出願又は未公開の産業財産権等又は未公開論文）、ノウハウ等の秘匿情報が含まれているので、通例の取扱いにおいて非公開とする。ただし、行政機関の保有する情報の公開に関する法律（平成11年法律第42号）に基づく情報開示請求の対象の文書となります。