

資材用新素材繊維の環境特性測定技術と製品化技術

繊維工業指導所

編織部 小祝 和彦 井沢 徹
 遠井 光子 栗原 勇次
 新井 幸三*

1. 緒 言

近年新素材繊維分野での開発研究が盛んになり、高性能繊維（高強九高弾性率、耐熱、耐薬品性等）が出現し、その利用分野も年々増加しており、繊維業界にとって重要な位置を占めつつある。

しかしその環境特性測定技術は未だ確立されておらず、原系メーカーから提供されている測定技術データに頼らざるを得ないのが現状である。ところがメーカー提供のデータは使用者が必要とするテスト条件とは異なった条件で行われている場合が多く、製品化後の使用上でのトラブルが発生している。

このため早急に新素材繊維の環境特性測定技術を確立するとともに、業界から求められている新しい用途開発のためのデータの蓄積を図り、測定技術と製品化技術を確立するための研究を行った。

2. 試 料

2. 1 PPS（ポリフェニレンサルファイド）試料

1) PPS系 200/72 [デニール/フィラメント数] (T社製)

2. 2 PA（ポリアミド）試料

2) PPS加工糸

PPS加工糸試料No.	糸本数	より回数（/m）	熱処理条件
試料 1	単糸	Z 240	145℃蒸熱・1時間
試料 2	単糸	Z 240	200℃乾熱・30分
試料 3	単糸	Z 240	240℃乾熱・30分

3) PPS布

PPS布 試料 No.	組織	織り密度	た て 糸			よ こ 糸		
			糸本数	より回数	熱処理条件	糸本数	より回数	熱処理条件
試料 4	平織	たて 76本	双糸	248/m	200℃ 乾熱 1時間	双糸	248 /m	200℃ 乾熱1時間
試料 5		よこ 40本				双糸	248 /m	220℃ 乾熱1時間
試料 6		／インチ				双糸	248 /m	240℃ 乾熱1時間

* 群馬大学工学部（客員研究員）

- 1) PA 布 PA6 繊維の布 (K 社製)
- 2) PA 糸 PA 布から抜き取った糸試料
2. 3 PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 試料
PTFE 布 (K 社製)

3. 試 験

3. 1 熱収縮

- 1) 糸試料 5g 荷重状態で糸長変化を 2 昇温で連続測定。
- 2) 布試料 無荷重状態で恒温槽 (SSPH - 100, タバイエスベック (株) 製) 内熱処理前後のたて・よこ方向の長さ変化を測定。熱処理時間は 1 時間とした。(PTFE は 30 分)

3. 2 動的粘弾性

粘弾性試験機 (DDV-II-EP, ((株)オリエンテック製)により, 110 ヘルツ, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温で測定。

3. 3 引張強さおよび伸び率

引張試験機 (UTM - 500, (株)東洋ボールドウィン製) 使用。

- 1) PPS 糸 つかみ間隔 10cm, 引張速度 10cm/min
- 2) PPS 布 試料幅 2.5 cm, つかみ間隔 10cm, 引張速度 10cm/min
- 3) PA 糸 つかみ間隔 20cm, 引張速度 20cm/min
- 4) PA 布 試料幅 5cm, つかみ間隔 20cm, 引張速度 20cm/min

3. 4 疲 労

疲労試験機 (EHF - EDn - 20L, (株)島津製作所製) 使用。
試料幅 5 cm, つかみ間隔 20cm, 正弦波 1 ヘルツ, 引張-引張負荷方式により試験。

4. 結果および考察

4. 1 PPS 繊維の物性

1) PPS 原糸の熱収縮

試験結果を図 1 に示す。92 までの熱膨張域では膨張係数 $4.0 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ を示した。

高温域においては PPS のガラス

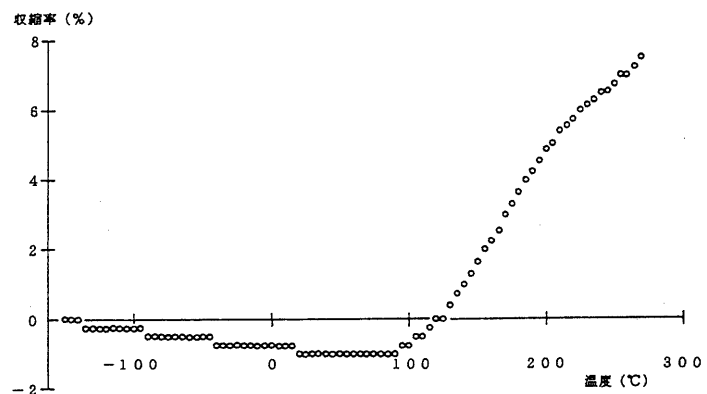


図1 PPS糸の熱収縮率

転移温度とほぼ同じ 92°C から収縮が始まり、温度上昇とともに収縮増加が続き融点に近い 270°C で最大 7.5% の収縮があった。

高温域での収縮は一定増加ではなく収縮開始後 125°C と 210°C で増加率に変化がみられた。その区間の収縮率は $92\sim 125^{\circ}\text{C}$ 間で $0.28\%/10^{\circ}\text{C}$, $125\sim 210^{\circ}\text{C}$ 間は $0.64\%/10^{\circ}\text{C}$, $210\sim 270^{\circ}\text{C}$ 間では $0.34\%/10^{\circ}\text{C}$ の値を示した。

2) PPS 系の動的粘弾性

試験結果を図 2 に示す。損失正接 $\tan\delta$ のピークは -7.2°C と 162.7°C に現れた。貯蔵弾性率 E' は -150°C で最大値を示し、 90°C 付近まで -7°C に小さな段差がみられるもののほぼ一定に減少し、その後低下が大きくなり 125°C 付近から大幅低下が現れた。損失弾性率 E'' は $\tan\delta$ とほぼ同じパターンを示し -7.2°C と 148.7°C にピークが現れた。 -7°C のピークは β 分散で分子鎖の回転運動に、 149°C のピークは α 分散で分子鎖のミクロブラウン運動によるものと考えられる。

この測定結果から PPS は -150°C からガラス転移温度である 91°C 付近の温度領域までは比較的安定した物性を示すことが期待できるが、それ以上の温度では大きな物性変化が予想される。

例えば熱収縮は 92°C で始まり、 E' 等が大きく変わる 125°C 付近で収縮も増加する。

3) PPS 系の加工条件

PPS 系のより止め加工を $145^{\circ}\text{C} \cdot 1$ 時間、 $180^{\circ}\text{C} \cdot 1$ 時間、 $200^{\circ}\text{C} \cdot 30$ 分、 $240^{\circ}\text{C} \cdot 30$ 分 (145°C は蒸熱、他は乾熱) で行った。目視による観察ではあるがより止め加工の効果を十分に発揮させるには、 $200^{\circ}\text{C} \cdot 30$ 分以上の熱処理が必要であると考えられる。

4) PPS 加工系の熱収縮

試料 1, 2, 3 の試験結果を図 3 に示す。加工系にはよりが入っているので原系とは単純に収縮性を比較できないが、高温での収縮性が改善されているのは明らかである。特に試料 2 が優れた値を示した。

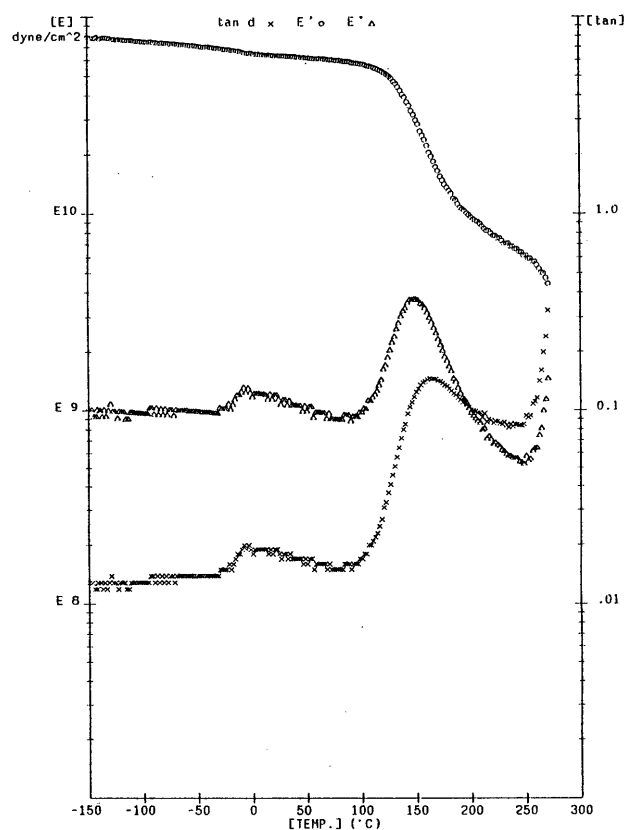


図2 PPS系の動的粘弾性

が、試料2と同等以上の性能を示すと思われた試料3は意外に低い温度から収縮が現れた。しかし、試料1、試料2は収縮が始まるとそれぞれ $0.7\%/10^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5\%/10^{\circ}\text{C}$ の収縮を示すが、試料3は 220°C 付近まで $0.1\%/10^{\circ}\text{C}$ しか収縮しない。

これより使用用途により異なるであろうが、仮に収縮率1%を使用許容範囲とすれば、試料1は約 175°C だが、試料2、3は共に約 215°C まで使用可能と考えられる。

5) PPS原糸とPPS加工糸の強さおよび伸び率

PPS原糸、加工糸試料1、2、3の試験結果を表1に示す。PPS原糸を加工した場合いずれも強さの低下がみられた。一番低下が大きかったのは試料2で6.8%であった。原因としては加工時の熱劣化や物理的劣化が考えられる。

加工糸間で比較した場合でも加工温度と強さ、伸び減少の間には単純な比例関係はみられず、熱劣化機構の複雑さを予想させる。

6) PPS布の熱収縮

試料4、5、6の試験結果を図4に示す。今回の試料はたて糸が共通ということから、たて方向収縮性は各試料ともほぼ同じ値を示した。一方よこ方向は糸の加工温度が高いものほど低い収縮性を示した。これは糸加工時の熱処理に伴う高温域での収縮性改善効果によると考えられる。

布の収縮性にたて・よこ糸間の相互作用がどの程度影響を与えるのか、布から引き抜いた糸試料と布の収縮性を比較した。結果は糸より布の方が温度上

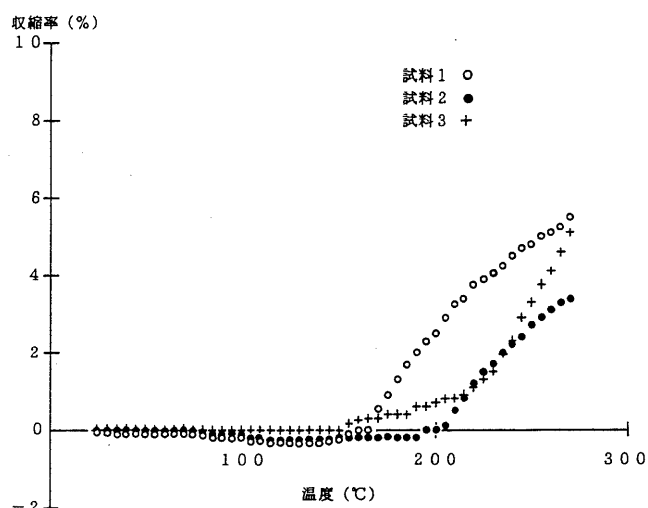


図3 PPS加工糸の熱収縮率

表1 PPS原糸とPPS加工糸の強伸度

	PPS原糸	試料1	試料2	試料3
強さ (gf)	1007	959	939	984
伸び率 (%)	30.8	29.5	27.4	31.0

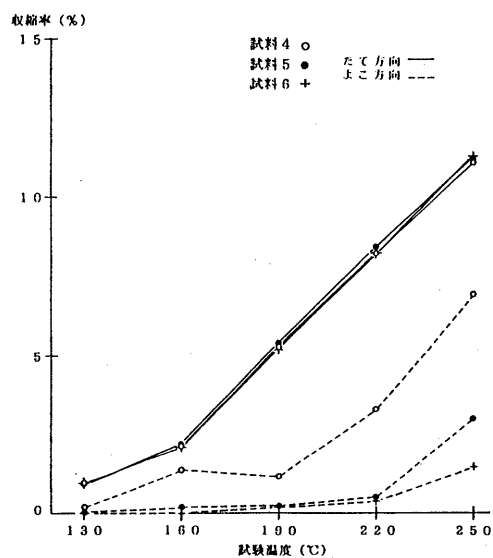


図4 PPS布の熱収縮率

昇と共にたて方向が0.5~3%の増加, よこ方向はおおよそ0.5%以内の増加であった。これより, たて方向がよこ糸の影響を大きく受けることが分かったが, これは主に織り構造によるものと思われる。また, PPS布の収縮がどのくらいの時間で一定状態になるのか試料2を使って190℃で試験を行った結果, 30分で収縮は止まった。

これらのことから, PPS布を150℃以上で使用する場合は, 使用温度以上で30分の熱処理をしておくことが収縮を抑えるのに有効であると考えられる。

7) PPS布の熱減量

試料4, 5, 6を熱収縮試験と同条件で処理した場合, 各試料とも130℃で約0.1%, 250℃で約0.5%の減量が生じた。またいずれの温度においても試料5が他の試料より若干大きな減量を示した。なお減量は30分で止まり, 以後減量はみられなかった。

この減量原因が熱劣化であることは間違いのないと思われるが, どの物質が失われているのかは現在のところ不明である。また各試料の減量率が少しずつ違うのは, 糸加工の時に失われる物質の量が異なるためと考えられる。

8) PPS布の強さおよび伸び率

試料4, 5, 6の熱処理による変化を図5-1(強さ), 図5-2(伸び率)に示す。

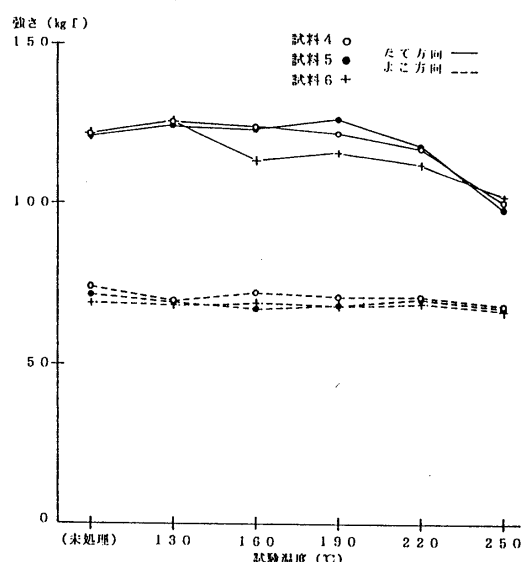


図5-1 PPS布の引張り強さ

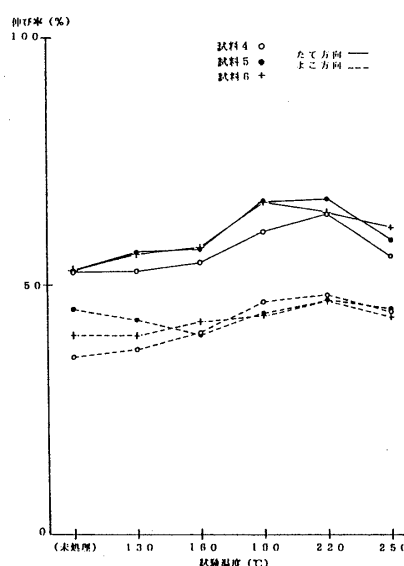


図5-2 PPS布の伸び率

たて方向の強さは未処理試料に比べ220℃までは試料4, 5で約5%, 試料6で約8%の低下があり, 250℃では16~19%の大幅低下があった。よこ方向の強さの低下はたて方向ほど大きくはないが最大で4~8%の低下があった。この強さ低下の原因は主に熱劣化と考えられるが, たて・よこ方向の低下率の違いは, 織り構造も影響しているものと思われる。

伸び率は、試料5のよこ方向を除くとたて・よこ方向とも220 まで増加、以後減少する山状パターンを示した。このように伸びが一律低下を示さなかったのは、繊維自体の伸びが温度と共に増えたためではなく、熱処理にともなって起こった糸収縮が織り組織内に蓄積され、その縮みが試験時に放出された結果によるものと考えられる。

4.2 PA 繊維の物性

1) PA 系、PA 布の使用に伴う強さおよび伸び率変化

産業用資材として実際に工場で使用されたPA布とその布から引き抜いた糸（以後PA糸（後）、PA糸（前）と表示）および使用前のPA布、PA糸（以後PA糸（前）、PA糸（前）と表示）の試験結果を表2に示す。伸びは全ての試料で大幅な減少を示したが、強さは糸のよこ方向を除いて増加を示した。これらの試験個別データをプロットすると図6-1（PA糸）、図6-2（PA布）のようになり特徴あるパターンがみられた。使用前の試料では強さがほぼ同じで伸びが異なる分布、使用後の

表2 PA糸・PA布の使用前後の強伸度

		PA糸		PA布	
		使用前	使用后	使用前	使用后
たて方向	強さ (kg f)	1.01	1.03	182.3	188.6
	伸び率 (%)	40.5	30.5	41.9	33.8
よこ方向	強さ (kg f)	2.30	2.24	169.4	188.3
	伸び率 (%)	40.0	22.5	39.3	24.7

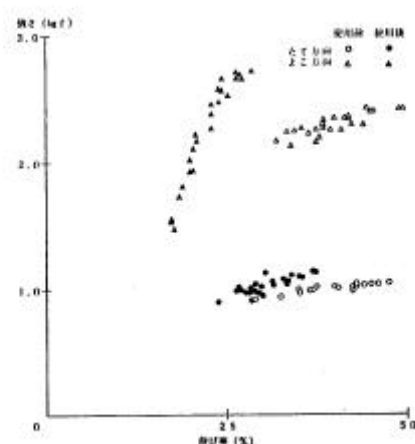


図6-1 PA糸の強さと伸び率の変化

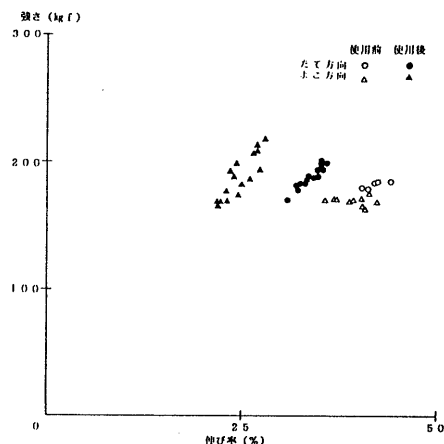


図6-2 PA布の強さと伸び率の変化

試料では逆に伸びがほぼ同じで強さが異なる分布が特に注目される。

使用に伴い試料がこのような変化を示すのは、基本的には使用により荷重を繰り返し受けることで当初繊維内部で結晶化が起こり、強さが増し伸びが減少してくる、さらに荷重を繰り返し受け続け

ることで疲労劣化が起こり、強さも減少するような一連の過程によるものと推察される。実際の試料においては複雑な使用環境下で様々な疲労度合が生じ、結果的に試験結果のようなばらつきを起していると考えられる。

2) PA 布の疲労試験

産業資材の使用に伴う物性変化を予測できるかどうか検討するための基礎試験として、PA 布（前）に模擬的な繰返し荷重を与えることで PA 布（後）の強さ・伸びの再現を試みた結果は表 3 のとおりであった。なお、荷重は任意で設定、繰返し回数は PA 布（後）が実際に使用された回数とほぼ同じ 300 回とし、今回は PA 布（前）のよこ方向に疲労を与えた。

表 3 PA 布の強伸度（疲労試験後および原布）

繰返し荷重	試験項目	試験結果
120kg	強さ (kgf)	177.4
	伸び率 (%)	25.7
85kg	強さ (kgf)	173.3
	伸び率 (%)	32.4
原布の強伸度	強さ (kgf)	169.4
	伸び率 (%)	39.3

試験結果ではどちらの荷重条件でも実際の PA 布（前・後）間にみられた強さの増加、伸びの減少傾向は現れ、特に 120kg 荷重で近い値を示した。しかし各試験値の分布には実際使用時のようなパターンは見出せなかった。この原因は疲労試験において実際の使用環境をまだ十分に考慮してい

ないことなどによるものと考えられる。

4. 3 PTFE 繊維の熱物性

1) PTFE 布の熱収縮

試験結果を図 7 に示す。なお試験は 1 回目の測定に加え 2 回目として、1 回目で試験した試料を同条件で再測定した。

これより PTFE 布は 190℃ 以上では大幅な収縮を生じるが、一度熱処理を行えば十分効果的な収縮性の改善を出来ることがわかった。

2) PTFE 布の熱減量

熱収縮と同条件で試験したとき、重量は 250℃ で 0.55%、270℃ で 1.05% 減少した。

その原因については現在検討中であるが、PTFE はよく知られた耐熱性高分子であり、この程度の温度で分解を生じるとは考えにくいので、繊維化するときの添加剤が減量の原因ではないかと推定

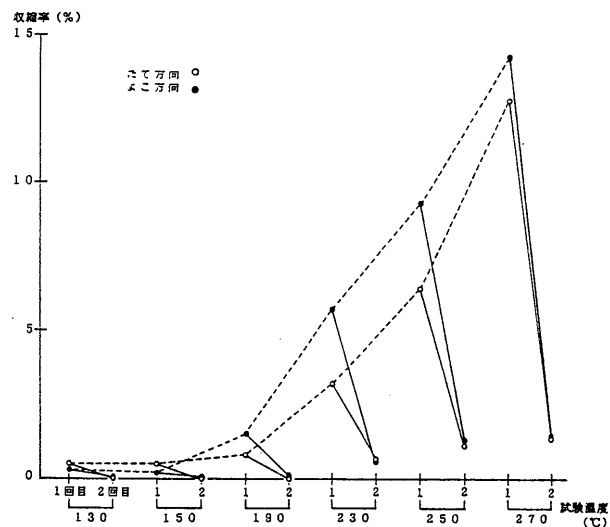


図 7 PTFE 布の熱収縮率

している。

5. 結 言

- 1) PPS 系の加工には、220～240 において 30 分以上の乾熱処理が適切である。
- 2) PPS 繊維においては、-7.2 に分子鎖の回転によると考えられる β 分散、148.7 に分子鎖のミクロブラウン運動によると考えられる α 分散がみられた。しかしガラス転移温度と言われている 91 には $\tan \delta$ 、 E'' の分散によるピークは観察できなかった。
- 3) PPS 布を高温で使用する場合には、事前に使用温度以上で 30 分以上の乾熱処理をすることが寸法安定性を得る上で必要である。
- 4) PA 布の使用に伴う強さ・伸びの変化を疲労試験により疑似的に再現することが出来た。これより疲労試験によって、産業用繊維資材の使用による物性変化を予測できる可能性があることを確認した。
- 5) PTFE 布を 190 以上の高温域で使用する場合は、使用温度以上で事前に熱処理することで十分な熱寸法安定性を得ることが期待できる。