

## 資材用新素材繊維の環境特性測定技術と製品化技術（第 2 報）

小祝 和彦\* 篠塚 正樹\*  
栗原 勇次\*

### 1. 緒言

前年度に引き続き新素材繊維の環境特性の検討と新しい用途開発のためのデータ蓄積をはかり、測定技術と製品化技術を確立するための研究を実施した。

今年度は代表的な新素材であるアラミド繊維の基礎物性と高温環境特性について評価・検討を行った。

### 2. 試料

2.1 パラ系芳香族ポリアミド（PPTA）繊維 400 デニール / 267 フィラメント（D社製）

2.2 メタ系芳香族ポリアミド（PMIA）繊維 200 デニール / 100 フィラメント（D社製）

### 3. 試験

#### 3.1 高温暴露

無緊張状態において恒温槽（SSPH-100 型タパイエスペック（株）製）により PPTA 繊維及び PMIA 繊維は 100, 200, 300, 400 の各温度で 1 時間。PPTA 布は 300, 400°C で 1 時間及び 300°C で 8 時間。それぞれ乾熱処理を行った。

#### 3.2 乾熱収縮

繊維長変化を 5g 荷重状態において -100 ~ 400 域で 2 /min 昇温により測定を行った。

#### 3.3 動的粘弾性

粘弾性試験機（DDV-n-EP 型（株）オリエンテック製）により周波数 110Hz, 温度域 -100 ~ 400°C, 昇温スピード 2 /min で測定を行った。

#### 3.4 引張強さ及び伸び率（強伸度）

引張試験機（UTM-500 型東洋ポールドウイン製）により繊維試料は、つかみ間隔 100mm, 引張速度 100mm/min。布試料は、幅 25mm, つかみ間隔 100mm, 引張速度 100mm/min で試験を行った。

### 4. 結果及び考察

#### 4.1 PPTA の特性

(1) PPTA 繊維の高温暴露に伴う形状変化

外観色調は暴露温度が上昇するに従い原色の黄色から茶色に、400°C ではこげ茶色に変色した。

\* 繊維工業指導所編織部

繊維形態は 300, 400 で、ほんのわずかなよじれが生じただけで優れた形態保持性を示した。走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察では、暴露温度の上昇にともない比較的平滑な表面に図 1 のような点状物が現れるなど、熱によると考えられる変化がみられた。

(2) 乾熱収縮

PPTA 繊維の結果を図 2 に示す。測定温度全域で収縮はなく、剛直な分子構造を反映して大変優れた乾熱寸法安定性を示した。

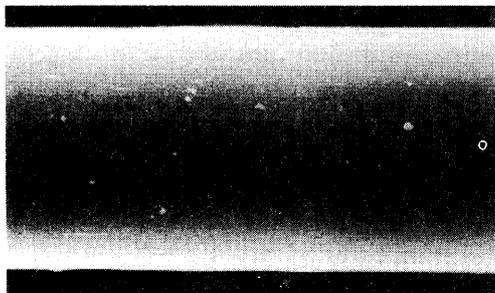


図 1 PPTA 繊維の高温暴露後表面

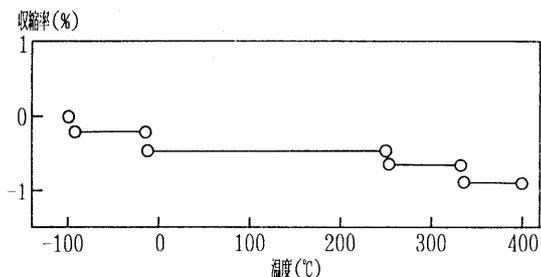


図 2 PPTA 繊維の乾熱収縮

(3) 動的粘弾性

PPTA 繊維の結果を図 3 に示す。貯蔵弾性率  $E'$  は温度上昇にともない徐々に低下するが、他の繊維に比較してその低下は高温域においても大変緩やかでありかつ高い値を示した。損失正接  $\tan \delta$  は 20 にピーク、210~240 に緩やかなピークが観察された。20 のピークは分子内単結合の回転運動による分散、210~240 のピークは結晶領域の熱的な分子運動または芳香環部分の運動による分散と考えられる。分散に相当するピークは当試験機の測定温度域では観察されなかった。C 分散は 400 以上にあると予想される。これらの特徴はいずれも PPTA の特異的な分子構造に起因すると考えられる。

高温暴露後 PPTA 繊維の動的粘弾性は  $E'$  のパターンに大きな変化は見られなかったが  $\tan \delta$  は分散の位置が 200 暴露試料で 18, 400 暴露試料で 21 高温側へシフトした。この原因は熱により配向性が向上したためと考えられる。

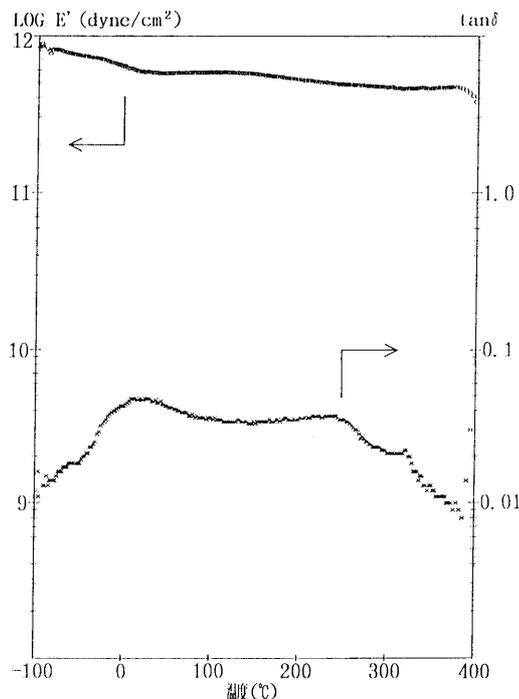


図 3 PPTA 繊維の動的粘弾性

(4) 引張強さ及び伸び率

PPTA 繊維は引張強さ 22 g / d e , 伸び率 4 , 3% であった。この高強度は PPTA の剛直な構造により実現されていると考えられる。

高温暴露後強伸度結果を図 4 に示す。引張強さ、伸び率とも暴露温度の上昇とともに大きな低下がみられた。これは熱劣化が原因と推察される。

窒素気流中で 300 ・ 1 時間乾熱処理した試料は強度保持率 65% , 伸び率 3 . 3% で空气中で熱処理した試料より高い値を示すことから、高温における酸化も強度低下を引き起こす熱劣化の一因になっていると考えられる。

(5) PPTA 布

PPTA 繊維を製品化した一例である布 ( 平織 , 織り密度 ( 縦 ) 16 本 / c m ( 横 ) 5 本 / c m ) について試験を行った。布の乾熱収縮は図 2 に示した原系の特性そのままに、ほとんど生じなかった。また、布の引張強さ及び伸び率を表 1 に示す。両方向とも高温暴露による原系の強伸度低下を反映して強さ、伸び率とも低下した。伸び率が原系に比べ少し大きいのは織り縮みが伸びに寄与しているためと考えられる。暴露時間の増加に対しては予想されたとおり強度の低下が進行した。なお P T A の取扱いにおいてその表面の平滑性と剛直さから、切れにくい特徴が認められた。

4.2 P M I A の特性

(1) P M I A 繊維の高温暴露に伴う形状変化 外観色調は 200 ° C までは原色の白色のままほとんど変化はなく、300 ° C で薄い茶色に 400 ° C で茶色に変色した。

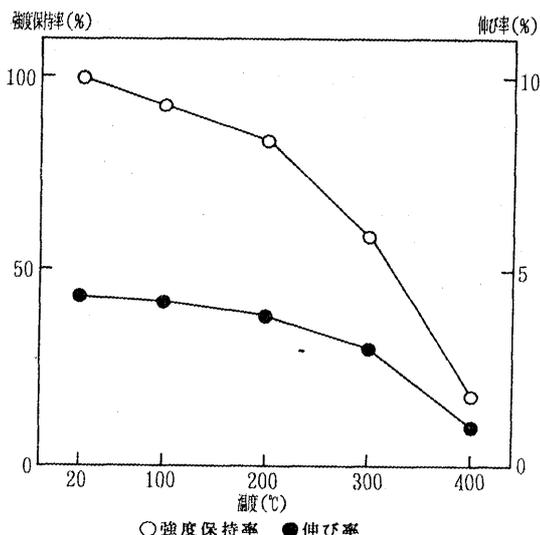


図 4 PPTA 繊維の高温暴露後強伸度

表 1 PPTA 布の高温暴露後強伸度

		20 °C	300°C 1 時間	300°C 8 時間	400°C 1 時間
		縦	強さ (Kgf)	139	86
方向	伸び率 (%)	5.9	4.7	4.0	2.8
横	強さ (Kgf)	135	94	59	16
方向	伸び率 (%)	5.2	4.2	3.1	2.0

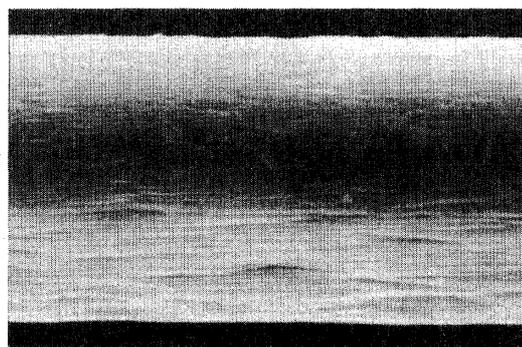


図 5 P M I A 繊維の表面

繊維形態は300, 400°Cで、よじれが観察されたが比較的良好な形態保持性を示した。

SEMによる表面観察では、図5のような表面形状が原系に見られることから、熱による影響をその表面から判別することはできなかった。

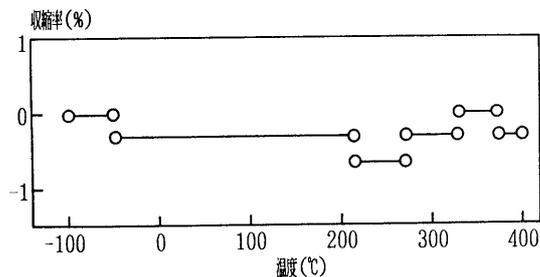


図6 PMIA繊維の乾熱収縮

(2) 乾熱収縮

PMIA繊維の結果を図6に示す。270°C付近より収縮傾向が少し見られるが、全体としては優れた乾熱寸法安定性が認められた。

(3) 動的粘弾性1)

PMIA繊維の結果を図7に示す。E'は温度上昇と共に徐々に減少し、270°C付近から急激に低下する。tanδは-26°Cにピーク、180°C付近に緩やかなピーク、342°Cに大きなピークが観察された。-26°Cのピークは分子内単結合の回転運動による分散、180°Cのピークは結晶域の熱的な運動または芳香環部分の運動による分散、342°Cのピークは非結晶域における分子鎖のミクログラウン運動による分散に相当すると考えられる。

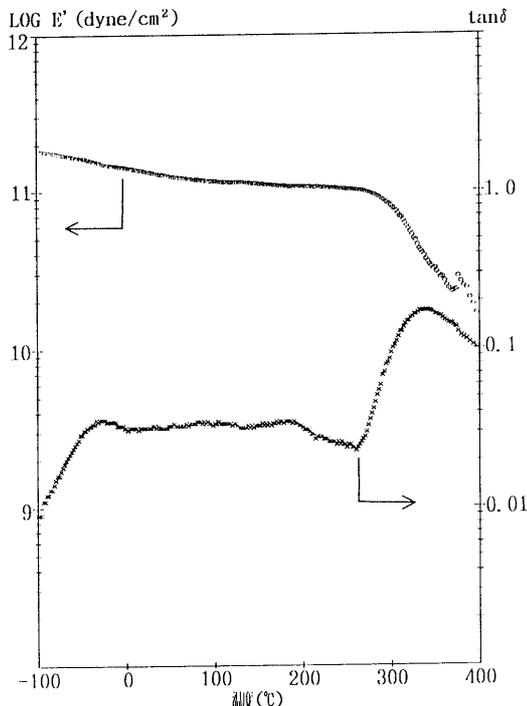


図7 PMIA繊維の動的粘弾性

また分散パターンから、低温域でも比較的良好な物性を示すことが期待できる。

高温暴露後PMIA繊維の動的粘弾性は、200°C暴露試料ではE'に大きな変化はみられず、tanδも分散に対応する吸収がはっきり認められなくなったものの、分散はほぼ同じに観察されたのに対し、400°C暴露試料では大きな変化が観察された。E'は全体的低下が大きく、かつ温度上昇とともに徐々に減少するものの、高温域での急激な低下がなくなった。tanδは-41°Cにピークが一つだけで、高温側にピークは観察されなかった。これは200°C暴露試料では分子の配向性などにわずかな変化は起きているが、基本的な分子構造に変わりが無いのに対し、400°C暴露試料では熱による架橋反応が分子構造に大きな変化を引き起こしたためと考えられる。この架橋により、低温域では分子の凝集状態に乱れが生じて、E'の低下と分散の低温側へのシフトが起こり、高温域では

分子鎖の運動を束縛することで、E、の低下を妨げかつ分散の高温側へのシフトを起こしたと判断される。なお架橋反応はPMIA繊維の高温域E、の変化から370°C付近で生じていることが予想される。

(4) 引張強さ及び伸び率

PMIA繊維は引張強さ4.8g/de、伸び率26.9%であった。強度面では他の繊維とほぼ同じ値を示した。

高温暴露後強伸度結果を図8に示す。300°Cまでの暴露試料では分子配向性が熱により向上した効果によるとみられる強度増加が認められたが、400°C暴露試料では架橋をともなう熱劣化が原因と考えられる大幅な強伸度低下が観察された。

PMIA繊維は分子構造の違いからPPTA繊維に比べ強度的には低い値を示すが、アラミド特有の構造による高い耐熱性が認められた。

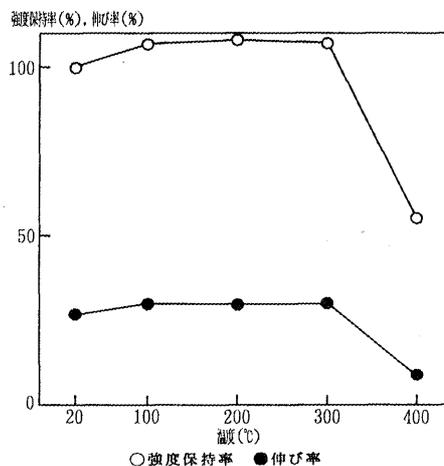


図8 PMIA繊維の高温暴露後強伸度

5. 結 言

今回の研究においてPPTA繊維及びPMIA繊維について次のことがわかった。

- (1) PPTAは乾熱環境下において、大変優れた形状安定性がある。
- (2) PPTAは特異的な剛直性分子構造によると考えられる、今までの繊維より格段に大きい22g/deという高強度及び4.3%の低い伸び率を示す。
- (3) PPTAは分子構造や動的粘弾性からは予想外の、短時間高温暴露による強度低下を起こす。しかしそれでも一般繊維の強度よりは、かなり高い強度は保持している。また無酸化雰囲気中では、この強度低下が軽減することが確認された。
- (4) PPTAには表面の平滑性と剛直さによる、切れにくい性質が認められた。
- (5) PMIAは乾熱環境下において、優れた形状安定性がある。
- (6) PMIAは短時間高温暴露に対し今までの繊維にはない高温まで、その特徴的な分子構造によると考えられる、大変優れた強度保持性を示す。
- (7) PMIAは強度的には4.8g/deという、一般繊維と同程度の値を示す。
- (8) PMIAは370°C以上と推察される領域で、架橋反応が原因と考えられる物性変化を起こす。
- (9) PMIAは低温域でも比較的良好な物性を示すことが期待できる。

最後に、当研究を進めるにあたり御指導をいただいた群馬大学工学部生物化学工学科新井幸三教授（茨城県客員研究員）に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 黄國雄，他；平成 3 年纖維学会年次大会研究発表会予稿集，P 102，（1991）