資材用新素材繊維の環境特性測定技術と製品化技術(第4 報)

小 祝 和 音*

1. 緒 言

近年新素材の研究開発が進み,繊維分野においても多様な高性能繊維が出現してきている。資材関係をはじめ,新素材の利用分野は年々増加しており,繊維業界にとって重要な位置を占めつつある。

このため新素材繊維を用いた高付加価値製品の開発や,製品化後の使用トラブルを未然に防ぐなど,新素材を積極的に活用するために,様々な環境における素材特性の把握が是非とも必要となっている。しかし,新素材の特性データはメーカ-提供に頼っており,+分でないのが現状である。

これらに対応するため,新素材の優れた特性を解明する測定法の検討とデータの蓄積,及び素材特性を活かした製品化技術の研究を,平成元年度より実施してきている。

今年度は,繊維を資材として用いる場合に重要な,使用により引き起こされる素材の変化について,使用状況を単純モデル化した繰り返し負荷試験により,基礎的な部分の評価を行ったので報告する。

また,今年度は当研究テーマの最終年度になることから,簡単な総括報告も併せて行う。

2. 繰り返し負荷試験[1)]

2.1 試 料

今回試験に用いた試料は,次の3 種類である。

⑴ ポリエチレンテレフタレート(PET)フィラメント糸[250 デニール/48 フィラメント]

⑵ ナイロン6 (PA6)フィラメント糸[210 デニール/24 フィラメント]

⑶ ポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)フィラメント糸[400 デニール/267 フィラント]

2.2 試 験

繊維素材では現在までのところ,使用が及ぼす素材特性への影響について,多くの要素が複雑に関係しているため十分には解明されておらず,その評価試験方法も完全には確立されていない。

よって繰り返し負荷における荷重には,繰り返し一定荷重や変動荷重等いくつかの種類があり,また繰り返し負荷を与えたとき素材に影響を及ぼす因子は,最大荷重,荷重波形,周波数等数多くあるが,試験は基礎的な面を重視し,繰り返し負荷は

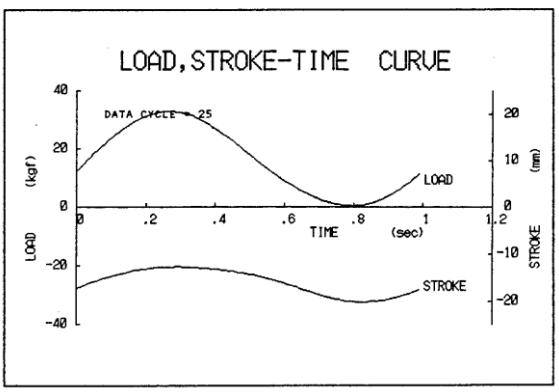

図1 繰り返し負荷波形

*繊維工業指導所編集部

は図1に示すとおり,サイン波による引張り側・片振り繰り返し一定荷重を基本に,最大荷重,周波数,繰り返し数,負荷環境の基本的因子の影響について評価を行った。

⑴ 繰り返し負荷試験システム

図2 のような構成の疲労試験機を用いた。

⑵ 繰り返し負荷中の試料変化は,疲労試験機から得られる試料長変化と荷重一変位ヒステリシス及び,放射温度計による試料表面温度により 評価した。

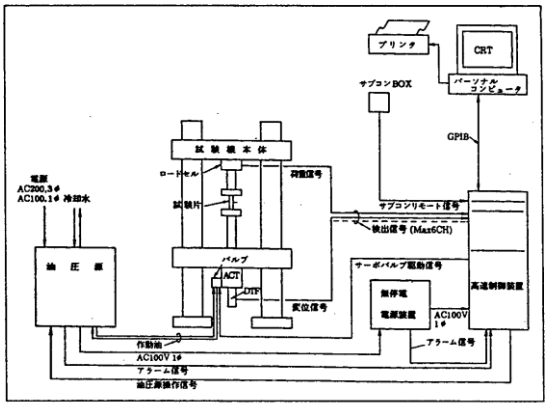

図2 繰り返し負荷試験システム

⑶ 繰り返し負荷後の試料物性変化は,引張強伸度(強伸度)及び,動的粘弾性により評価した。

2.3 結果及び考察

繰り返し負荷を受けたとき,一般的繊維であるPET, PA6は応答性や変化の程度に差はあるものの,繊維素材特有の内部構造に由来すると考えられる同傾向の変化を見せる。一方,今までの高分子とは異なる考え方から創出された新素材PPTAは,従来繊維とはかなり異なった変化を示した。

今回は,繰り返し負荷における最大荷重の影響はPET を例に,周波数の影響はPA6 を例として報告する。またPPTA については,従来素材との繰り返し負荷に対する応答性の違いを報告する。

⑴ 最大荷重の影響

PETに対する繰り返し負荷において,最大荷重(50%,60%,70%,80%)が与える影響を試験(周波数1 Hz,繰り返し数103回,負荷環境室温)した結果のうち,負荷中の試料最大荷重発生変位位置(変位位置)と繰り返し荷重発生変位振幅(変位振幅)の変化を図3 に,負荷後の試料強伸度変化を図4 に示す。

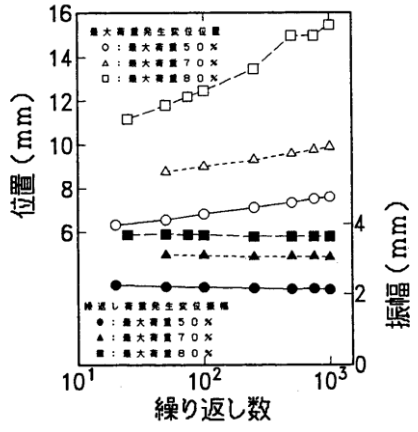

図3 PET の変位位置及び変位振幅変化

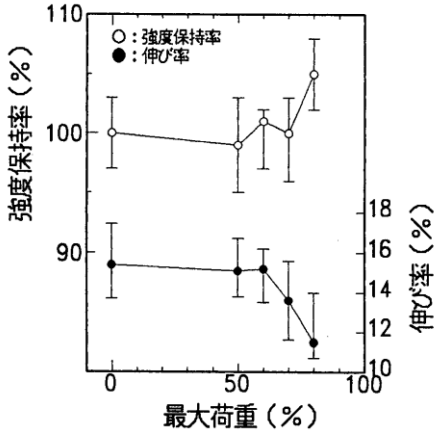

図4 PET の負荷後引張強伸

負荷中の変位位置及び変位振幅は,基本的に最大荷重が大きいほど高い値を示すが,繰り返し数が進むにつれて変位位置の増加,つまり試料の伸長が進み,逆に変位振幅は徐々に減少する傾向が現れた。このときの試料表面温度は,やはり最大荷重が大きいときほど高い上昇を示すが,周波数1Hz では最大でも5t であった。また,繰り返し負荷後の試料長変化は,最大荷重50%ではほとんど無く,70%で少し伸び,80%で5%程度の伸びを生じた。負荷後の強何度変化は,最大荷重50%ではほとんどないが,最大荷重が大きくなるにしたがい強度が増加し,伸び率が減少する変化が現れる。

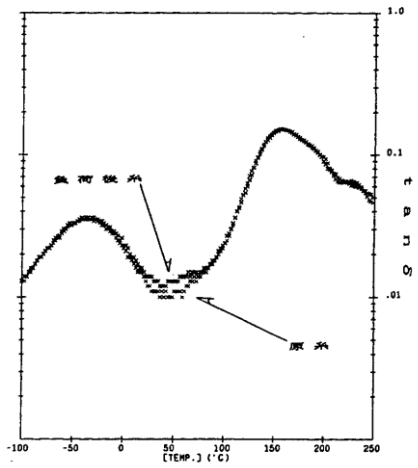

図5 PET の力学的損失正接

このような繰り返し負荷に伴うPET の変化は,繊維内非結晶域変化が主因と考えられる。最大荷重50%程度ではあまり大きな影響を受けないが,荷重の増大にしたがい繊維内部構造に影響を受けるようになり,繰り返しとともに非結晶域の分子鎖が徐々に延伸され,試料伸長が起こり,結果として伸び率の減少や強度の増大が生じたものと考えられる。

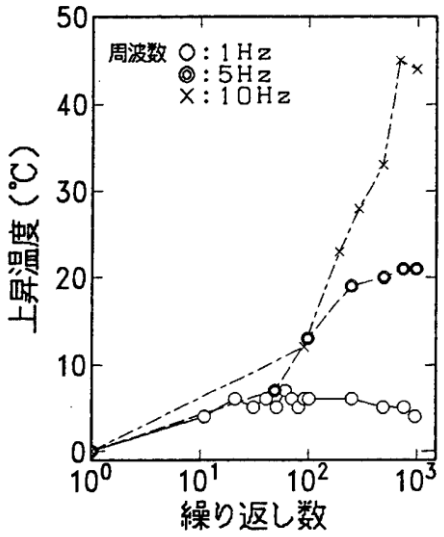

図6 PA6 の試料表面温度

非結晶域の分子鎖に延伸配向が生じていることは,非結晶領域によってもたらされる荷重一変位ヒステリシスの面積が,繰り返しに伴って減少することからも推察できる。繰り返し負荷による繊維内部変化を動的粘弾性により調べた。最大荷重80%負荷後糸と原糸の損失正接(tan δ)測定結果を図5 に示す。0～100℃域に差が見られる。これは非結晶域の変化を主に反映したものと思われるが,詳細な因果関係については今後さらに検討が必要である。

⑵ 周波数の影響

PA6 に対する繰り返し負荷において, 周波数(1Hz,2Hz,5Hz,10Hz)が与える影響を試験(最大荷重50%,70%,80%,繰返し数103回,負荷環境室温)した結果のうち,最大荷重70%負荷中の試料表面温度変化を図6 に,負荷後の試料強伸度変化を図7 に示す。

負荷中の試料は,基本的傾向として周波数が高くなるほどより小さな伸長で同じ荷重値を示すようになる。

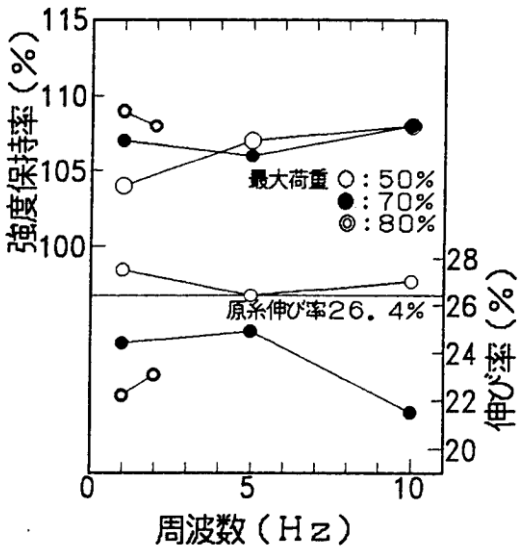

図7 PA6 の負荷後引張強伸

高分子材料では外部からのカに対する応答に時間依存性があるため,周波数が高くなるに従い,より

弾性的性質を示す傾向が現れたと考えられる。

同時に,試料の発熱現象が観察された。高分子材料は弾性体ではないので,外部よりカを受けたとき,荷重一変位ヒステリシスに見られるような粘性によるエネルギー損失が生じる。このエネルギーにより発熱し,繰り返しに伴い熱蓄積が進み,試料温度が上昇していくと考えられる。当然,高周波数では単位時間当りの発熱量が多いことから,昇温スピードが増大する。繊維材料は熱伝導性が低く熱蓄積が起こりやすいため,高荷重・高周波数条件下では熱破壊を生じたケースもあった。

また,負荷後に強伸度変化が生じたのは,荷重による繊維内非結晶域分子鎖への延伸効果にくわえて,周波数が高くなるにしたがい繊維自身の発熱によって分子鎖の運動がより自由になり,延伸を増進させる効果が働いたためと考えられる。

PA6 が繰り返し負荷を受けたとき,強伸度や発熱性など一般に大きな変化を示すのは, PA6 のガラス転移温度が低いことや粘性的性質を多く持つことによると考えられる。

⑶ PPTA の繰り返し負荷に対する応答性

芳香族ポリアミドPPTA の繰り返し負荷に対する応答性を,荷重一変位曲線により評価した。試験(最大荷重50%,周波数1 Hz,負荷環境室温)結果のうち,繰り返し数250 回の時の荷重一変位曲線を図8 に,同条件における脂肪族ポリアミドPA6 の曲線を図9 に示す。

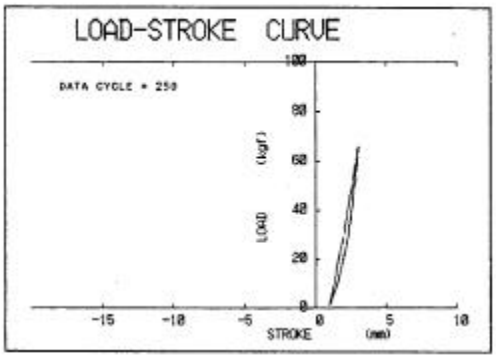

図8 PPTA の荷重一変位曲線

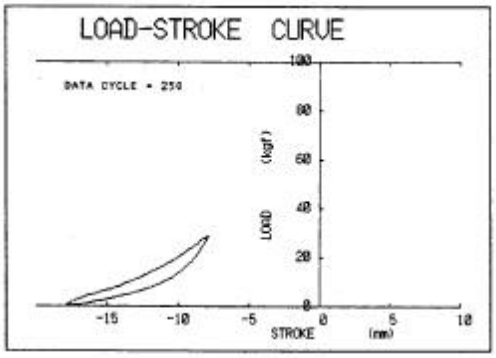

図9 PA6 の荷重一変位曲線

PPTA1 よ繰り返し負荷に対し,同じアミド結合を持つ従来素材のP A 6 に比べ,明らかに弾性的応答を示している。またエネルギー損失も少ないことから,繰り返し負荷に対する発熱性も小さい。

このようにPPTA が繰り返し負荷に対し一般的繊維と異なる挙動を示すのは, PPTA が高強度等の優れた特性を発現するのと同一の理由からであり,脂肪族ポリアミドとは全く異なった,分子鎖が芳香環を有する剛直な分子構造により高度に配同じているためと考えられる。

繰り返し負荷に対する繊維材料の変化を評価する場合,実際使用時より高周波数で加速試験が出来れば短時間での評価が期待できるが,PA6 等一般的繊維では高周波数による発熱の影響があり難しい。しかしPPTA等いくつかの新素材は,PPTA の応答特性から明らかなように発熱性も小さく,熱の影響も受

け難いことから,高周波数加速試験を行える可能性があると考えられる。

3. まとめ

当テーマは,平成元年度技術指導施設費補助事業として平成4 年度までの4 年間研究を行ってきた。

素材は主に芳香環を骨格とした新素材であり,資材用素材を念頭に,芳香環骨格に起因する高強度や優れた耐熱性,耐薬品性等を特徴とする繊維を対象とした。

⑴ ポリフェニレンサルファイド(PPS)繊維

⑵ バラ系芳香族ポリアミド(PPTA)繊維[標準タイプ,高弾性率タイプ]

⑶ メタ系芳香族ポリアミド(PMIA)繊維

⑷ ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)繊維

⑸ ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)繊維

環境特性測定技術は,各新素材の基礎物性把握とともに,高温形恒温槽,粘弾性試験器,疲労試験機を用いた新しい測定・評価技術を導入することで,

今までの素材にない優れた特性を明らかにすることを目的とし,

⑴ 耐熱性

⑵ 耐薬品性

⑶ 繰り返し負荷に対する機能維持性

を中心に,それぞれの特性について形状変化観察,熱収縮率,引張強伸度(室温,高温雰囲気),動的粘弾性等により評価を行った。

また,製品化技術についてはPPS 繊維を中L、に,撚り加工条件や製織性の評価,及び布(平織)の試織や製品寸法安定化処理など製造技術の検討を行った。

それぞれの詳しい研究成果については,文献[1][2][3][4][5]をご覧頂きたいが,ここでは素材特性を明らかにする測定技術の例を三つ,製品化技術の例を二つ報告する。

3.1 動的粘弾性を用いた繊維内部構造からの解析

⑴ PPS 繊維の熱収縮改善と加工条件選定

ＰＰＳ は91℃のガラス転移温度付近より,熱収縮が始まり,融点近い270℃で7.5%の収縮を示す。収縮を低減するには熱処理が一般的だが,収縮の原因になっている繊維内部の歪を解消できる,適切な温度を選ぶことが必要である。粘弾性試験器による適正温度設定を試みた。

この歪解消を担う非結晶域分子鎖が比較的自由に運動するには,分子鎖のミクロブラウン運動によるα分散ピーク以上の温度が必要と考えられる。α分散ピークを測定したところ163℃であった。

これより熱処理を180℃で行ったところ,収縮はほとんど無くなった。また,α分散温度は加工温度の目安にもなることから,180t で撚り止め加工を行ったところ良好な結果が得られた。

⑵ メタ系芳香族ポリアミド繊維の高温による分子構造変化PMIA は優れた耐熱性を有する高分子であるが,高温暴露後強伸度試験をしたところ,300℃暴露試料では強度低下を示さなかったが,400℃では大幅な低下がみられたことから,原因の解析を試みた。

原因は,図10 に示すような原糸及び400℃暴露試料の損失正接(tan ε)測定結果から, PMIAが約370℃以上の高温で熱を受けると,架橋反応を伴う劇的な分子構造変化を生じ,物性にも大きな影響を及ぼすためと推察された。また, メチル基を持ちメターパラ型のポリ (4-メチルメタフェニレンテレフタルアミド)が, メターメタ型のPMIA よりも優れた耐熱・耐炎性を有する原因解析に,同様の測定評価法が強力な手段となった。このように動的粘弾性が,繊維内部構造の解析に,有効な評価方法であることが明らかになった。

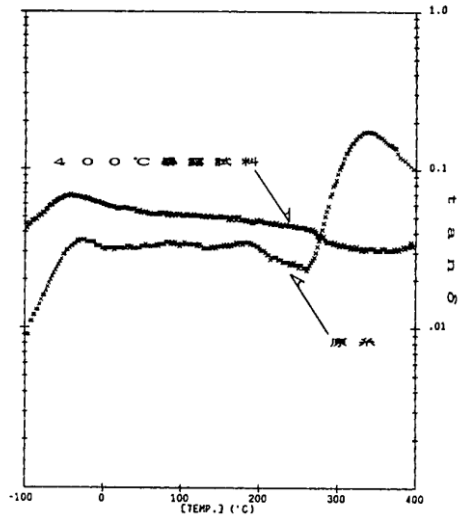

図10 PVIA の力学的損失正接

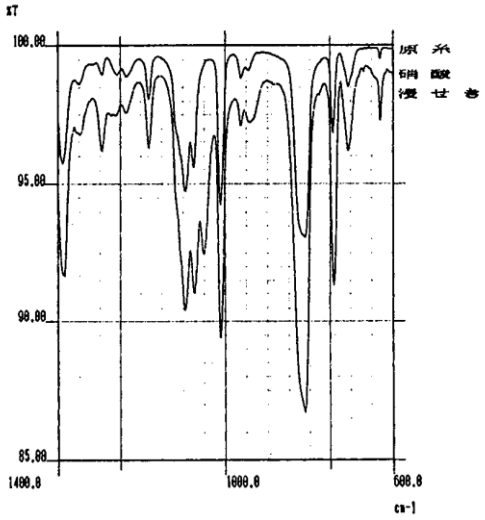

図11 PPSの赤外吸収スペクトル

3.2 薬品劣化原因解明

PPSは優れた耐薬品性を持つが,硝酸に浸せきすると白色から徐々に黄色に変色し,強度の低下が生じるため,原因を赤外分光光度計により調べた。測定結果を図11 に示す。1051cm-5に新たな吸収ピークが現れた。このピークはスルフォキサイド基のS-0 伸縮振動に起因する吸収といわれていることから, PPS の硝酸浸せき劣化はサルファイド部分の酸化劣化が主な原因であると考えられる。

3.3 産業資材の使用に伴う引張強伸度変化予測

産業資材を実際に使用したとき,強何度にどのような変化が起こるのか,事前にわかれば大変有効であることから,繰り返し負荷試験による予測を試みた。

代表的産業素材であるPA6 繊維及び布の繰り返し負荷試験から,使用により引張り強さの増加,伸び率の減少及び伸縮性の低下が予測された。

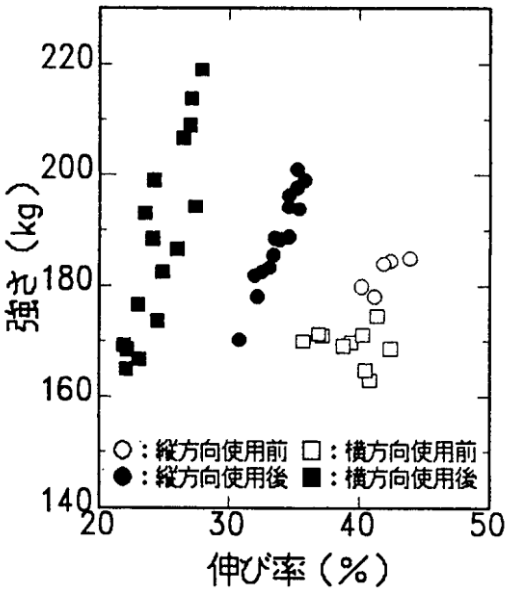

図12 PA6の使用前後引張強何度

実際に産業資材として使用されているPA6 布の使用前後の強伸度変化を調べた結果,図12 のように予測と同傾向の変化が生じていた。また伸縮性が少なくなり,資材の復元性も低下していた。

これより特性評価技術としての繰り返し負荷試験の基本的有効性が明らかになった。

3.4 PPS 繊維の製品化技術

PPS の適切な撚り加工温度の決定, 製織性評価, 試織, 及び原布ヒートセット条件の検討などのデータやPPS の優れた耐熱・耐薬品性の結果もふまえ,県内においてPPS 布を利用した高付加価値産業資材を開発・販売する企業がでてきた。

3.5 PTFE 繊維の加工条件選定

PTFE は特殊用途産業資材として利用されているが,適切な熱収縮改善処理温度がはっきりしていなかった。このため熱処理による熱収縮性の変化を試験し,図13 のような結果を得たことから, 改善に必要な熱処理温度の目安が明かとなった。

これより県内企業において, PTFE 製品のトラブル防止及び品質向上が図れた。

以上研究成果の一音Kを紹介したが,今後も当研究により得られた各素材の基礎特性をもとに, さらに県内企業の高付加価値製品の開発を支援していきたい。また,引き続き新素材の特性データの拡充・普及に努め,新用途開拓等を積極的に進めていきたい。

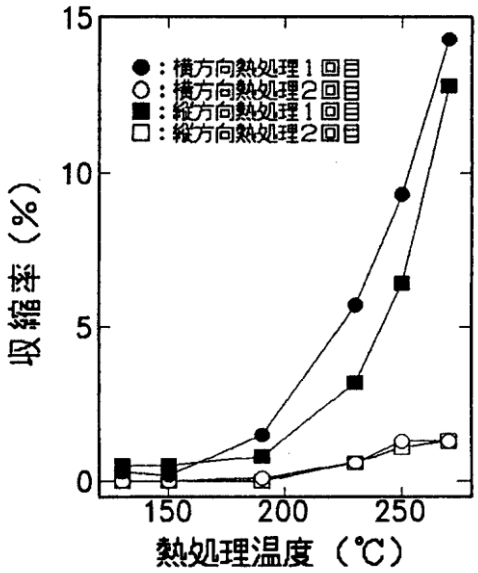

図13 PTFE の熱収縮性変化

最後に,当研究を進めるにあたり御指導を頂いた,群馬大学工学部生物化学工学科新井幸三教授に深く感謝致します。

参考文献

1) 小 祝;平成4 年度成果普及講習会資料

2) 黄,新井,小祝;繊維学会予稿集, S-169 (1992(S))

3) 小祝ほか:平成3 年度成果普及講習会資料

4) 黄,新井,栗原,小祝;繊維学会予稿集, S-102 (1991(S))

5) 小祝,栗原ほか;平成2 年度成果普及講習会資料