

## 研究論文

## 微小気泡オゾンが及ぼすスーパー繊維への影響

小林孝行\*1、平石直子\*1、金山賢治\*1、吉村 裕\*2

## Influence of Ozone Micro-Bubble Treatment on High-Performance Fibers

Takayuki KOBAYASHI\*1, Naoko HIRAISHI\*1, Kenji KANAYAMA\*1  
and Hiroshi YOSHIMURA\*2

Mikawa Textile Research Center\*1\*2

表面改質による樹脂と繊維の密着性向上を目的として、強い酸化力を有するオゾンガスをマイクロバブルとして水中に吐出し、炭素繊維やポリアリレートなどのスーパー繊維の表面改質を試みた。オゾンガスは巡回液流式マイクロバブル発生器にてマイクロバブルとしてチーズ染色機中に吹き込んだ。オゾン処理の影響を確認するために、繊維の比表面積、アルカリ消費量、界面せん断応力測定、および形態観察を行った。また、樹脂と処理繊維の複合材に対して、引張強度と曲げ特性、アイゾット衝撃試験を行った。比表面積については PAN 系の炭素繊維、ポリアリレート、パラ系アラミドで未処理に比べ処理したもので増加した。アルカリ消費量は炭素繊維、ポリアリレート、テクノーラで増加した。界面せん断応力はポリアリレートで処理により低下することが明らかとなった。

## 1. はじめに

これまでオゾンマイクロバブル (OZMB) を利用した綿の漂白<sup>1)</sup>や合成樹脂の表面改質処理の開発<sup>2)</sup>を検討してきた。ここでは、マイクロバブルにより素早くオゾン処理水に溶かし込むことができることが明らかになった。また、ベンゼン環を有する合成樹脂の染色性に変化を及ぼすことや、樹脂表面にカルボン酸などの官能基を付与できることが明らかとなった。今回、より実機に近いチーズ染色機を用いて、そこにオゾンガスをマイクロバブルとして吹き込むことで炭素繊維やポリアリレート (PAR)、アラミドをはじめとするスーパー繊維に処理を行い、繊維の比表面積やアルカリ消費量、表面形態、樹脂密着性に及ぼす影響を見た。また、スーパー繊維は強化材としても用いられることから、処理繊維を熱可塑性樹脂と複合化しその複合材の引張強度や曲げ強さ、アイゾット衝撃強度を測定した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

供試材料としては、PAN 系炭素繊維 (CF) に東レ株式会社製トレカ T300B (アセトン抽出分 ca.1%) を使用した。PAR には株式会社クラレ製ベクトラン HT1670T300 を使用した。パラ系アラミド繊維には帝人株式会社製テクノーラ (TEC) HFY (T-240) を用いた。また、必要に応じて非イオン界面活性剤で洗浄した。CF

はアセトン洗浄によりサイジング剤を除去した後、処理を行った。ポリプロピレン (PP) 樹脂は株式会社プライムポリプロ製プライム PP106 を使用した。ナイロン 6 (Ny) 樹脂は東レ株式会社製アミラン CM1017 (ナチュラル) を用いた。エポキシ樹脂は有限会社ブレニー技研製 GM-6800 を使用した。

## 2.2 繊維の OZMB 処理

OZMB 処理は株式会社日阪製作所製チーズ染色機に住友精密工業株式会社製オゾン発生機 SG-01A-PSA4 あるいは株式会社ロキテクノ製 ZE-030E を取り付け行った。溶存オゾン濃度の確認は荏原実業株式会社製溶存オゾンモニタ EL-550 にて行った。処理条件を以下に示す。

処理量：250g

液量：8L

処理液添加剤：90%酢酸 20ml

液流方向：in-out

処理温度：20℃

オゾンガス濃度 50~100mg/L

オゾンガス流量：500ml

ガス吹き込み方式：巡回液流式 (MB) あるいはエジェクタ式 (EJ)

処理時間：0.5~4 時間

## 2.3 引張強度試験

PAR および TEC に対してフィラメントで試験を行った。つかみ間隔 20mm で引張速度 20mm/min にて試験

\*1 三河繊維技術センター 製品開発室 \*2 三河繊維技術センター (現尾張繊維技術センター 機能加工室)

を行った。

## 2.4 アルカリ消費量測定

塩基消費量は Boehm らの方法<sup>3)4)</sup>に準じて行った。つまり、絶乾試料約 2g を 0.1 から 0.001N の水酸化ナトリウム水溶液に 25°C で 48 時間浸漬した。溶液を 10ml 採水し、指示薬に 1%メチルレッドエタノール溶液を用い、塩酸にて滴定を行い、アルカリ消費量を算出した。

## 2.5 比表面積測定

日本ベル株式会社製 BELSORP-mini にて以下の条件で測定を行った。

試料管：大容量精密試験管

前処理条件：120°C×3 時間 (PAR、TEC)；150°C×3 時間 (CF)

吸着ガス：窒素

冷媒および温度：液体窒素 (77K)

計算方法：BET 法

## 2.6 PAR の界面せん断応力測定

図 1 にマイクロドロプレット (MD) 法の模式図と用いた治具、および、サンプルの SEM 写真を示す。MD 法は繊維に樹脂玉を付与し硬化させ、この樹脂玉を治具の上部スリットに引っ掛けて万能試験機にて繊維を引っ張り、樹脂が抜けたときの強度  $F$  および樹脂玉の直径  $L$ 、繊維直径  $D$  を測定し、せん断応力  $\tau$  を  $F/(πLD)$  として得た。樹脂にはエポキシ樹脂を用い、繊維には PAR および TEC を用いた。樹脂玉の直径は約 500 μm とした。

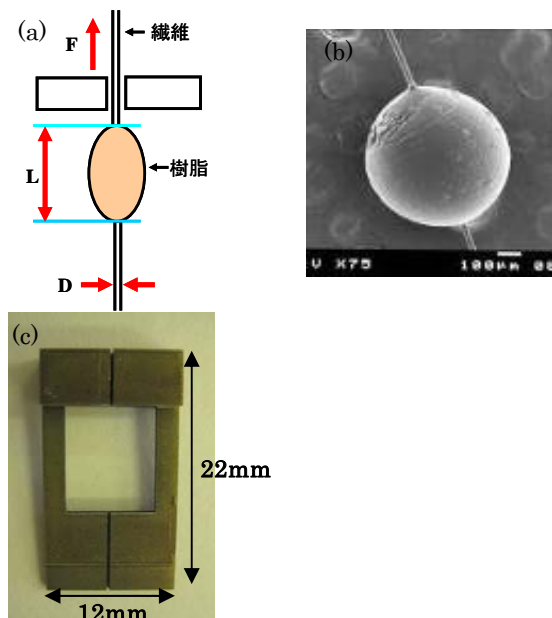


図 1 MD 法模式図(a)と実際の試料の SEM 写真(b)、使用した治具(c)

## 2.7 複合材の引張試験

PAR 強化材は柴山ら<sup>5)</sup>の方法に従い PP あるいは Ny 樹脂を繊維にコーティングしたものを 1mm にカットし

てペレットとして用いた。ダイス温度を PP は 200°C、Ny は 250°C で行った。複合材に占める繊維の割合は PP については 10wt%、Ny は 14wt% であった。試験サンプルは、射出成型機にて 240°C で、50°C に加温した金型 (JIS K 7113 1 号型 (1/2)) でダンベル状に成型した。引張試験はつかみ治具距離 58mm、引張速度 5mm/min にて行った。PAR は界面活性剤で洗浄したものと OZMB 処理を施したものをを用いた。処理はオゾンガス濃度 100mg/L、ガス流量 500ml/min、処理温度 20°C、処理時間 1 時間の条件で行った。

## 2.8 複合材の 3 点曲げ試験

引張試験同様にペレットを作成した後、短冊成型用金型を用いて試験片長さ 100mm、巾 10mm、厚さ 4mm の試料を作成した。3 点曲げ試験は外側支点間距離 64mm で速度 2mm/min で行った。3 点曲げ試験治具には株式会社エー・アンド・ディ製テンシロン用曲げ治具 (J-B-10KN、J-E-08) で圧子 R5×60、支持台 R5×62 を用いた。試験速度は 2mm/min で行った。

## 2.9 複合材のアイゾット衝撃試験

引張試験同様に作成したペレットを用い、JIS K 7110/1A にて試験を行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 オゾンガス溶解方法と溶解オゾン濃度について

図 2 にチーズ染色機型オゾン処理装置使用時の MB と EJ との違いによる水中へのオゾン溶解力の違いについて示す。EJ に比べ MB が優れていることが分かった。また、酸の添加により溶存オゾン濃度の上昇が見られた。

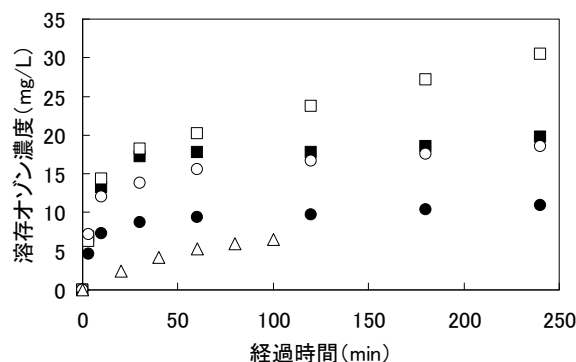


図 2 ガス吹き込み方式と酸添加が溶存オゾン濃度に及ぼす影響

凡例：□MB 酸添加有、■MB 酸添加無、○EJ 酸添加有、●EJ 酸添加無

処理条件：処理槽；チーズ染色機型オゾン処理装置、処理水量；水道水 8L、液流方向；in-out (36L/min)、オゾンガス濃度；100mg/L、ガス流量；0.5L/min、酸添加量；20ml、処理温度；20±3°C

△MB 酸添加有、オゾンガス濃度 50mg/L、200ml/min、15°C

### 3.2 オゾン処理が繊維表面および強度に及ぼす影響

図3にPARとTECの単繊維で行った引張強度に及ぼす処理の影響を示す。共に今回の処理範囲では若干の減少傾向は見られたが、有意な強度低下は見られなかった。

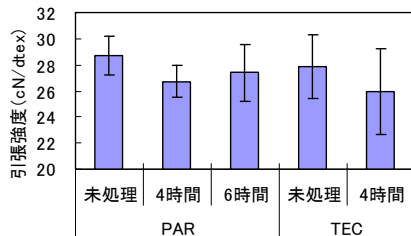


図3 単繊維引張試験結果

オゾンガス濃度：50mg/L、吹き込み方式：巡回液流式

図4にPARについてのアルカリ消費量結果を示す。

アルカリ消費量は処理時間が長くなるほど上昇した。オゾンは芳香環を開環しカルボン酸やカルボニルを与えることが知られている<sup>6)</sup>。PARについても芳香環を分子内に有していることから、表面にカルボン酸などの官能基が付与されたと考えられる。CFとTECについても同様の結果であった。また、PARについてはOZMB処理後アセトンや0.1%水酸化ナトリウムによる洗浄でアルカリ消費量が減少しており、酸性官能基が離脱し易いことが明らかとなった。図5(a)(b)にOZMB処理後水洗した繊維と0.1%水酸化ナトリウムにて90℃で35分間洗浄したものの側面の走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ示す。

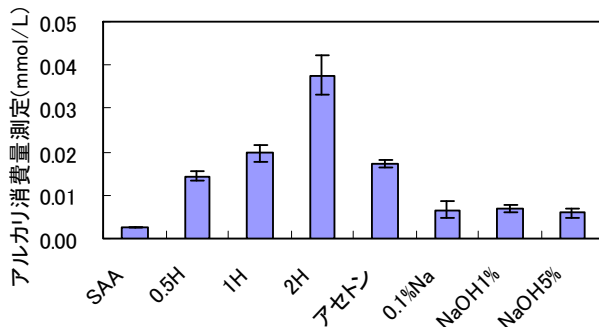


図4 アルカリ消費量結果

処理条件

SAA：界面活性剤による洗浄

0.5H、1H、2H：OZMB処理それぞれ0.5、1、2時間処理

アセトン：OZMB処理2時間後アセトンにて洗浄

0.1%Na：OZMB処理2時間後0.1%NaOH90℃35分処理

NaOH1%、5%：それぞれ1%、5%NaOH130℃60分処理

オゾンガス濃度：100mg/L、吹き込み方式：巡回液流式

非常に細かく表面が荒らされているのが分かる。表1にBET比表面積の結果を示す。PAR、TEC、CFの各繊維ともに処理により比表面積の増加が見られた。PARではオゾン処理を行ったものよりも5%の水酸化ナトリウム水溶液を用いて130℃で処理したもので比表面積が大きかった。一方、CFはその逆の結果となった。これはPARがエステル結合を有しており、アルカリ処理に弱いのに

対し、CFは強かったためと考えられる。PARについての減量率測定の結果とこれらの結果を合わせると、図6に示すような機構が、OZMB処理がPARに及ぼす影響として考えられる。アルカリ処理が一段階でPAR表面を腐食するのに対し、OZMB処理では表面に染料などが吸着し易い酸化層が付与されており、それをアルカリで洗浄すると繊維表面に凹凸が観察されるようになる点で違いがあるといえる。アルカリ処理との差別化が図れると考えられる。つづいて、図7にCFの吸脱着等温線を示す。OZMB処理で吸着と脱着でヒステリシスが増加し、メソ孔が付与されたことが示唆された。表1の $a_s, BET$ の結果からも、CFについてはアルカリ処理に比べOZMB処理は優位性を持つと考えられる。

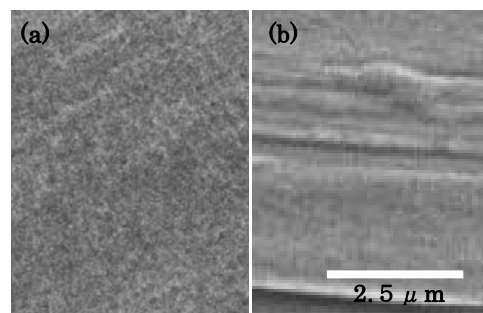


図5 PAR側面の電子顕微鏡写真

(a) オゾン処理後、0.1%NaOH90℃35分処理繊維  
(b) 0.1%NaOH90℃35分処理繊維

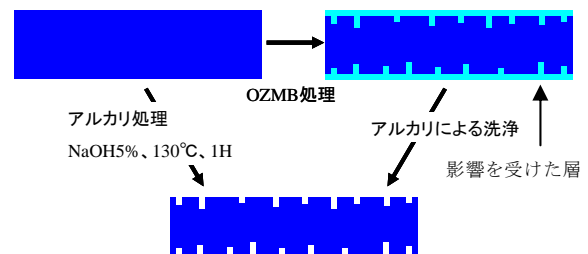


図6 PARにOZMBとNaOH処理が及ぼす影響の推定図

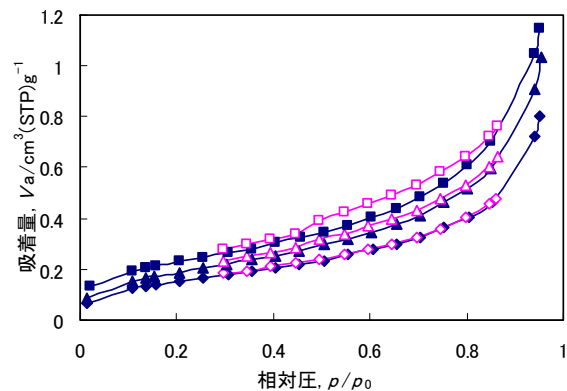


図7 CFの吸脱着等温線

◆◇：アセトン処理、▲△：5%水酸化ナトリウム処理、■□：OZMB\_ガス濃度 50mg/L\_4時間処理\_0.1%NaOH90℃35分処理有。塗りつぶし凡例は吸着、白抜きは脱着等温線を示す。

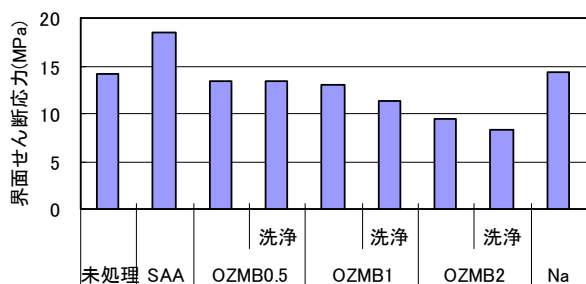
**表 1** OZMB 処理による PAR、TEC、CF の比表面積の変化

素材	処理	温度 (°C)	時間 (分)	$a_s, \text{ BET (m}^2\text{g}^{-1})$
PAR	SAA	40	20	0.12
	OZMB50A	20	240	0.18
	Na5%	130	60	0.23
TEC	SAA	40	20	0.21
	OZMB50A	20	240	0.25
	Na0.1%	90	35	0.22
CF	アセトン	r. t.	20	0.55
	OZMB50A	20	240	0.80
	Na5%	130	60	0.68

SAA：界面活性剤洗浄。Na5%：5%水酸化ナトリウム水溶液処理。アセトン：アセトン浸漬洗浄処理3回。OZMB処理後は0.1%水酸化ナトリウム水溶液にて90°C、35分洗浄有り。

### 3.3 MD法による界面せん断応力測定

PARに各処理を施した時の界面せん断応力の変化を図8に示す。界面活性剤で洗浄したものが最も高く、OZMB処理強度が増すにつれて低下する傾向にあった。0.1%水酸化ナトリウム洗浄を行っても変化は見られなかった。比表面積が今回の試験で最も高かった5%水酸化ナトリウム処理PARにおいても界面活性剤洗浄繊維と比較して低い値となった。OZMB処理では劣化層が残っておりそこでの滑りが発生している可能性が考えられる。また、PARは繊維表面の凹凸が界面せん断応力の向上につながらない素材であると考えられる。

**図 8** OZMB 処理が界面せん断応力に及ぼす影響

繊維：PAR、樹脂：エポキシ樹脂、洗浄：0.1%水酸化ナトリウム処理90°C×35分、OZMB0.5, 1, 2: OZMB処理それぞれ0.5, 1, 2時間処理、Na：5%水酸化ナトリウム処理130°C×1H。  
OZMB処理条件：オゾンガス濃度100mg/L、ガス流量500ml/min、処理温度20°C。

### 3.4 PAR-熱可塑性樹脂複合材の物性評価試験

今回行った複合材の物性評価では繊維を入れた効果が引張、曲げ、アイゾット衝撃試験ともに見られなかった。

引張と曲げ試験に関してはPPでは値に変化が見られず、Nyにおいては繊維を入れることにより低下し、処理した繊維を加えたサンプルでは値が低下した。これは、今回添加した強化繊維が1mmの長さであったため臨界繊維長に達しておらず、十分繊維強度を出すことができなかったためと考えられる。また、OZMB処理繊維混合時に強度が低下したのは界面せん断強度が処理により低下したためと考えられる。

## 4. 結び

本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) OZMB処理によるスーパー繊維の引張強度低下は見られなかった。
- (2) OZMB処理によりCF、PAR、TECにおいて比表面積の上昇が見られた。
- (3) MD法の結果から、OZMB処理によりPARは界面せん断応力が低下することが明らかとなった。
- (4) 複合材の物性試験では1mmの繊維では強度向上に寄与せず、OZMB処理繊維では物性の低下が見られた。今回の結果からCFに対しては5%アルカリ水溶液処理よりも比表面積向上が確認された。CFやTECの界面せん断応力測定等を行いその処理効果の確認を行うことで、新規繊維の表面処理技術の開発ができるものと考えられる。

## 謝辞

オゾンマイクロバブル発生機の製造にご尽力いただいた株式会社日阪製作所丸本剛氏と伊藤勇次氏に深く感謝の意を表す。

## 付記

本研究は一部、「独立行政法人科学技術振興機構 平成22年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプ」により行った。

## 文献

- 1) 小林, 浅野, 山本: 繊維機械学会誌, **63**(7), 373 (2010)
- 2) 小林, 浅野, 山本: 本誌発表
- 3) H. P. Boehm et al.: *Carbon*, **8**, 227 (1970)
- 4) 川崎ら: 表面科学, **25**(7), 382 (2004)
- 5) 柴山, 加藤, 松原: 三河繊維研究資料, **39**(2), (1989)
- 6) 二木鋭雄: 用水と廃水, **34**(4), 293 (1992)