

研究論文

産業用繊維資材の耐候性評価の迅速化

浅野春香*¹、三浦健史*¹、佐藤嘉洋*¹

Acceleration of the Weatherability Evaluation of Industrial Material

Haruka ASANO*¹, Kenji MIURA*¹ and Yoshihiro SATO*¹Mikawa Textile Research Center*¹

産業用繊維資材の用途は農業用、水産用、土木・建築用等多岐に渡っているため、用途別に要求される性能が異なり、個々の製品に対応した安心・安全、性能の信頼性と耐久性の確保が求められる。中でも、耐久性の評価は非常に重要であり、これらの業界ではサンシャインカーボンアークによる評価が行われてきた。近年、製品の寿命が長くなり、評価に多くの時間を費やすようになった。このため、当センターでは、より促進性の高い耐候試験機を導入し、従来試験法との相関を明らかにすることを試みた。本研究では、サンシャインカーボンアークによる促進試験とメタリングランプによる超促進試験との引張強度における促進率の差について検証を行った。その結果、促進率の差は素材によって4倍から10倍となることが分かった。また、劣化特性を解析した結果、両光源の照射により生じる劣化は同様の傾向であることが分かった。

1. はじめに

産業用繊維資材は産業向けの繊維及び繊維製品を示し、その用途は農業用、水産用、土木・建築用等多岐に渡り、またその素材も汎用の合成繊維からスーパー繊維まで様々である。

地元蒲郡地域では、繊維ロープおよび網は全国トップシェアを占めている。これらの産業用繊維資材は用途別に要求される性能が異なり、ますます高度化・複雑化していることから、それに対応した製品の安心・安全、性能の信頼性と耐久性の確保が求められている。

また新素材の導入、製造技術の開発等に加えて、信頼性を確保するための性能評価技術の高度化・迅速化が緊急の課題となっている。特に、共通する最も重要な要求性能は、時間のかかる「耐候性」の評価であり、この迅速化が求められている。

この課題に対応するため、当センターでは平成24年度に促進性の高いメタリングランプを使用した耐候試験機を導入した。しかしながら、耐候性の評価は材料・形状に大きく依存するため、画一的な試験は難しい。更に、超促進耐候性試験機による評価方法については未だ規格化されておらず、各業界あるいは各社独自となっている。本研究では、産業資材製品における超促進耐候性試験機による評価方法および従来の促進耐候性試験との関連性を見出すことを試みた。

具体的には、以下のとおり実施した。

- ① 産業用繊維資材の耐候性評価に主に使用されているサンシャインウェザーメータとメタリングウェザーメータによる強度保持率における促進率の把握。
- ② ポリオレフィン、スーパー繊維など産業資材に使用されている素材の劣化特性解析。

2. 実験方法

2.1 試料

産業用繊維資材として比較的多く用いられている材料の原糸を試料とした。試験に供した試料を表1に示す。

表1 試料

	素材	織度 (dtex)
汎用繊維	ポリプロピレン	760
スーパー繊維	超高分子量ポリエチレン	1,760
	ポリアリレート繊維	1,670
	パラ型アラミド繊維	1,670

2.2 試験条件

2.2.1 耐候試験

従来実施されている促進耐候性試験サンシャインウェザーメータと超促進耐候性試験メタリングウェザーメータによる劣化促進率の違いを把握するため、以下のとおり暴露試験を行った。

・サンシャインウェザーメータ

*¹ 三河繊維技術センター 産業資材開発室

使用機器	S80HB(スガ試験機(株)製)
ブラックパネル温度	63±3℃
噴霧時間	120 分中 18 分
試験時間	100-1200 時間
放射照度	78.5W/m ²

・メタリングウェザーメータ

使用機器	MV3000(スガ試験機(株)製)
ブラックパネル温度	63±3℃
噴霧時間	120 分中 18 分
試験時間	10-120 時間
放射照度	530W/m ²

なお、上記放射照度については 300-400nm の紫外領域における積算値である。

2.2.2 引張強度試験

強度保持率により、耐候試験機間の劣化促進率の差について検討するため、耐候試験前後における引張強度測定を以下のとおり行った。

試験方法 試験機種類 定速緊張形

つかみ間隔 500mm

引張速度 150mm/min

温湿度 20℃、65%RH

2.2.3 劣化特性評価

耐候試験による劣化度合いを解析するため、以下のとおり解析を行った。

・電子顕微鏡観察・・・耐候試験前後における糸側面及び破断面の観察を走査電子顕微鏡 JSM5310LV(日本電子(株)製)により行った。

・赤外分光分析・・・フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR4100(日本分光製)により耐候試験後の劣化により生じるカルボニルピークの出現およびその挙動について測定を行った。

・光電子分光分析・・・耐候試験前後における試料表面の C 元素の化学状態について走査型 X 線光電子分光分析装置 PHI5000(アルバック・ファイ(株)製)により測定した。

2.3 径の違いによる促進率の差

同じ原料を使用しても、原糸あるいは製品であるロープ形状の場合では径が異なることにより、強度劣化の促進率に影響を及ぼすことが示唆される。そこで、超高分子量ポリエチレンを原料とした市販 12、18mm ロープの耐候試験を行い、強度保持率を測定し、ロープ径による促進率の違い並びに原糸との関連性について検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 耐候試験前後における引張強度測定

図 1 に汎用繊維であるポリプロピレンの耐候試験照射時間に対する引張強度保持率を示す。図中、サンシャイ

ン●は下段の軸を、メタリング○は上段の軸を使用している。

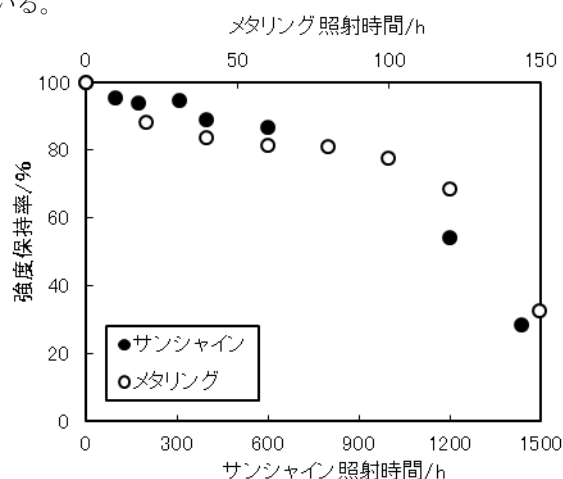


図 1 ポリプロピレンの耐候試験照射時間に対する引張強度保持率

図より、ポリプロピレンにおいては、強度保持率が約 85%に減少する時 (サンシャイン 600h、メタリング 20h) までは、耐候試験機間の促進率の差が非常に大きく約 30 倍であることが分かった。一方、強度保持率が小さい領域においては、その差は小さくなり約 10 倍となり、試験機間の照度差 7 倍に近似することが分かった。

図 2, 3, 4 にスーパー繊維である超高分子量ポリエチレン、ポリアリレート繊維、パラ型アラミド繊維の耐候試験照射時間に対する引張強度保持率を示す。図 1 同様サンシャインは下段、メタリングは上段の軸を使用している。

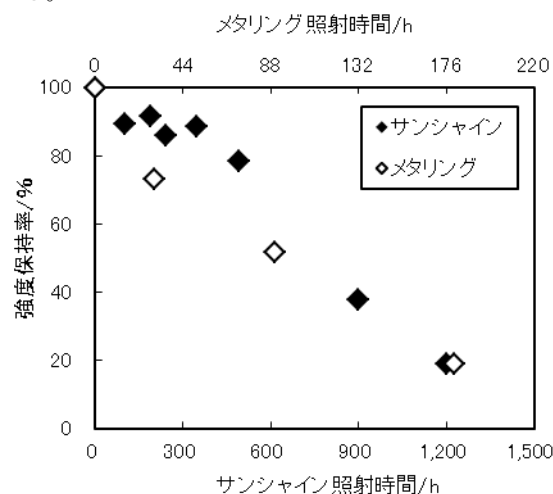


図 2 超高分子量ポリエチレンの耐候試験照射時間に対する引張強度保持率

図 2 より、超高分子量ポリエチレンにおいて、サンシャイン照射では照射 400 時間までの初期の強度保持率減少は小さかったものの、照射 500 時間あたりから大きく減少することが分かった。一方、メタリング照射は、

初期から比較的大きく減少することが分かり、さらに減少は直線的であった。また、試験機間の促進率の差は約7倍ほどであり、紫外部における放射照度比と近似していた。

図3より、ポリアリレート繊維では、どちらの耐候試験においても照射初期より、強度が大きく減少し、試験機間の促進率の差は約10倍であることが分かった。

図4より、パラ型アラミド繊維では、耐候試験機の種類にかかわらず、初期より直線的に強度が減少することが分かった。しかしながら、ポリアリレート系繊維の減少よりは緩やかであった。また、試験機間の促進率の差は約4倍であった。

上記のとおり、サンシャイン並びにメタリング耐候試験時間に対する強度保持率は素材によって異なり、その減少挙動も素材によって異なっている。これは、高分子の劣化が官能基の種類による化学結合エネルギーの違い、紫外線吸収波長の違いによる¹⁾とされており、化学構造の異なる素材における減少挙動の差につながったものと考えられる。

また、試験機間における促進率の差は素材によって異なることが分かり、その差は4倍から10倍以上とかなり開きがあった。これについても、化学構造により紫外線吸収波長が異なることに一因があり、さらにサンシャインとメタリングの波長における分光放射照度スペクトルが異なる²⁾ことに起因すると考えられた。

3.2 劣化特性評価

耐候試験前後における糸側面及び破断面の観察を電子顕微鏡により行った。ここでは、例として汎用繊維ポリプロピレンにおけるサンシャイン照射前後における写真を示す(図5)。図より、サンシャイン照射前は伸長したのちに破断した様子が観察されたが、照射により破断時に伸長した様子が見られなくなり、劣化による脆化が進んでいると思われた。さらに、かなり劣化の進んだサンシャイン1200h照射では、繊維のフィブリル化が観察された。

劣化による伸度の低下並びに繊維のフィブリル化は、程度の違いはあるものの各々の素材で確認された。

また、メタリング照射においても同様の傾向が観察された。

赤外分光分析においては、劣化に伴う酸化反応により生じたカルボニル基ピークの検出で評価を試みた。

その結果、ポリプロピレン、超高分子量ポリエチレンにおいては、カルボニルピークが照射時間とともに増大するのが確認され、劣化に伴う酸化反応により生じたものと考えられた。

一方、ポリアリレート繊維あるいはパラ型アラミド繊維

については照射時間とともにカルボニル由来ピークの減少が見られた。これは、もともと存在したO-C=Oあ

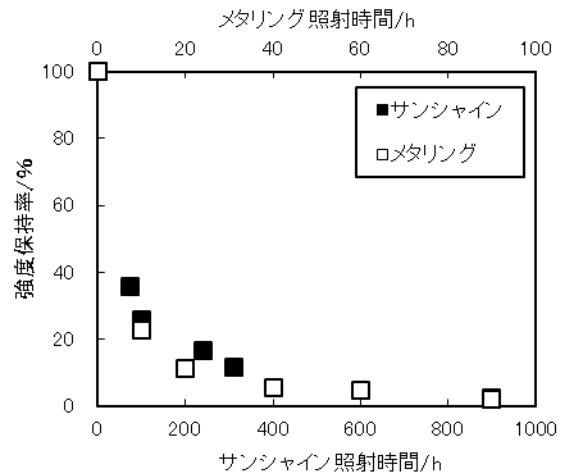


図3 ポリアリレート繊維の耐候試験照射時間に対する引張強度保持率

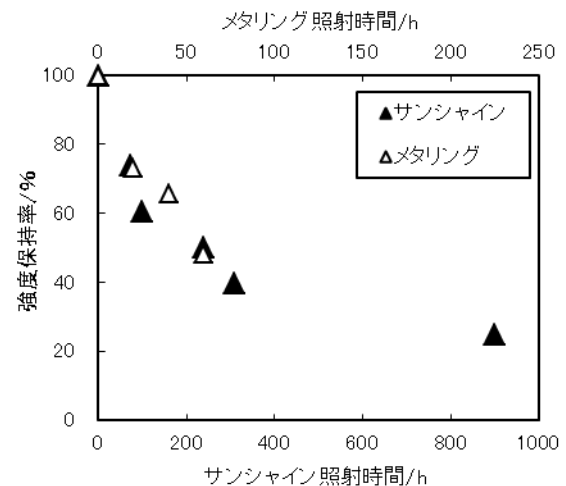


図4 パラ型アラミド繊維の耐候試験照射時間に対する引張強度保持率

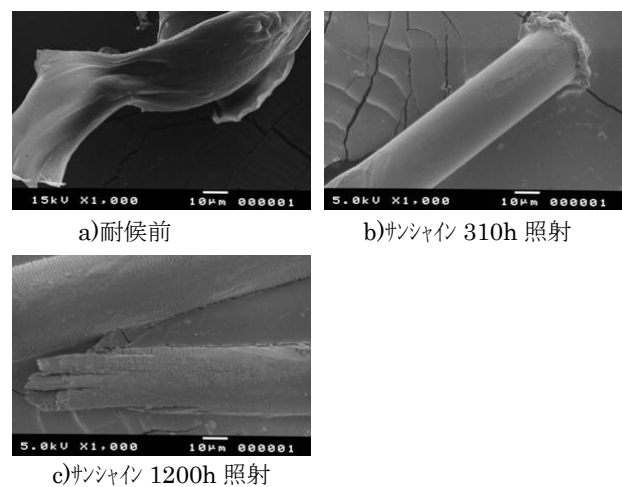


図5 ポリプロピレンにおける耐候試験前後の電子顕微鏡観察

るいは C=O が照射による酸化反応により開裂したためと考えられる。

光電子分光分析では、ポリプロピレンにおいて照射による劣化により一部 C-C 結合が C-O に酸化されていることが確認されたが、超高分子量ポリエチレンにおいては酸化に伴う化学状態の変化をとらえることができなかった。

電子顕微鏡観察同様、赤外分光分析及び光電子分光分析において耐候試験機間の違いは見られず、本研究における繊維状態においては、両光源による劣化が同様の過程で進むことが示唆された。

3.3 径の違いによる促進率の差

超高分子量ポリエチレンについて、太さにおける劣化促進率の違い明らかにすることを試みた。図 6, 7 にサンシャイン、メタリング耐候試験時間に対する原糸、φ 12, 18mm ロープの強度保持率を示す。

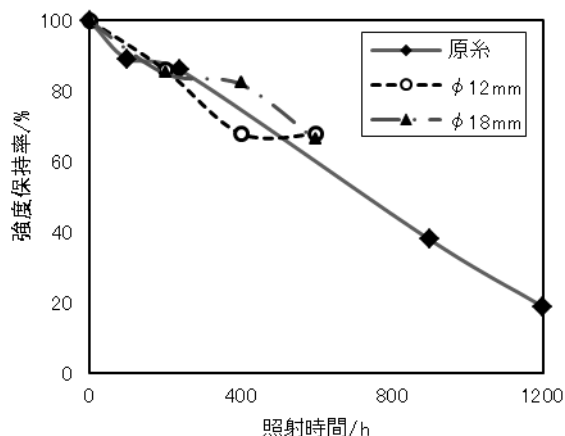


図 6 超高分子量ポリエチレンのサンシャイン耐候試験照射時間に対する引張強度保持率

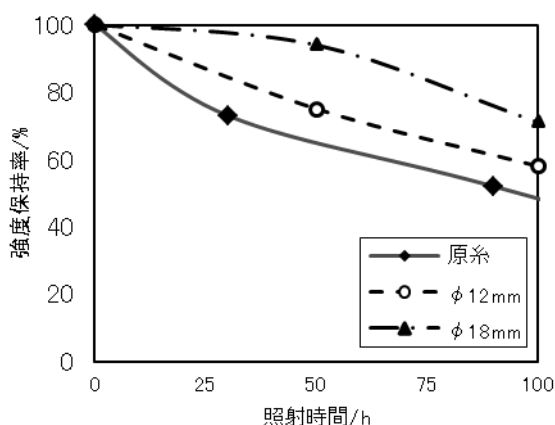


図 7 超高分子量ポリエチレンのメタリング耐候試験照射時間に対する引張強度保持率

サンシャイン照射においては、原糸及びロープ径による違いはほとんど見られないことが分かった。

一方、メタリングでは径の増加とともに、強度保持率

は高い数値を示した。これは、耐候試験機による暴露試験が一方向からのみ照射されるため、紫外線にあたっていない繊維が多くなることにより、強度保持率の減少が抑えられたためと考えられる。

試験機によって、強度低下の傾向が異なり、大変興味深い結果となった。これは、試験機によって分光分布が異なることに一因があると思われる。化学結合の種類によって、吸収する波長が異なるため、試験機の分光分布が異なると劣化挙動の傾向に違いが生じることが示唆された。

また、試験機間の促進率の差は、原糸-約 10 倍、φ 12mm-約 8 倍、φ 18mm-約 6 倍と、サンプル径の太さにより異なることが明らかとなった。

4. 結び

従来法のサンシャインカーボンアークによる促進試験とメタリングランプによる超促進試験との関連について検討を行い、以下のことが明らかとなった。

- (1) 引張強度試験において、強度保持率における促進率の差は素材によって異なることが明らかとなり、試験機間の促進率の差は 4 倍から 10 倍となることが分かった。
- (2) 超高分子量ポリエチレンの場合、サンプル径が、試験機間の促進率の差に影響を与えることが分かり、径が小さい方が、促進倍率が高いことが明らかとなった。
- (3) 耐候試験前後における電子顕微鏡観察、赤外分光分析、光電子分光分析において試験機間の差は認められず、本研究においては両光源の照射による劣化は同様であることが示唆された。

以上のように、メタリングウェザーメータによる耐候性試験は従来法よりかなり迅速に試験を実施することができ、新製品開発や安全性の評価に大きく貢献できることが示唆される。しかしながら、JIS, ISO 等で規格化されていないことから、実用化あるいは標準化に至るには更なるデータの蓄積が不可欠であると思われる。今後とも地元企業と連携を取りながら、データ蓄積を進めていく予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、試験サンプルの提供や多大なるご助言・ご指導を頂きました中部繊維ロープ工業協同組合並びに組合員の皆様に感謝の意を表します。

文献

- 1) 大澤：高分子劣化・寿命ハンドブック, 丸善出版, 2011
- 2) スガ試験機(株)耐候試験機カタログ