

研究論文

PP/PE モノフィラメントの耐候性の検討

佐藤嘉洋*1、浅野春香*1

Study on Weather Resistance of PP/PE Monofilament

Yoshihiro SATO*1 and Haruka ASANO*1

Mikawa Textile Research Center*1

PP/PE モノフィラメントは軽量、低吸水性、耐薬品性、安価と優れた特長がある。一方、耐候性に問題があるため、耐候剤や顔料を用途や目的に応じ添加しているが、PP/PE モノフィラメント自体の耐候性を評価した例は少ない。そこで本研究では耐候剤等が無添加の PP/PE モノフィラメントを作製し、サンシャインウエザーメータによる促進耐候性試験を行った。耐候試験前後の各種繊維物性から、紡糸条件が耐候性に及ぼす影響を評価した。更に樹脂改質剤による耐候性向上を試みた。

1. はじめに

PP(ポリプロピレン)と PE(ポリエチレン)をブレンドした PP/PE モノフィラメントは軽量、低吸水性、高強度、低伸度、安価と優れた特長がある。PP が主成分であることから、一般に PP 特殊モノフィラメントと呼ばれており、ロープやネットの日本有数の産地である三河地域でも原糸が生産されている。PP/PE モノフィラメントは主に水産用や産業資材用のロープやベルトに使用され、安全性、耐久性の要求される用途が多い。しかし、PP/PE モノフィラメントは耐候性が低いため、その向上を目的として、紫外線吸収剤や黒色顔料等が必要に応じて添加される。

耐候性は、一般にサンシャインウエザーメータ等の促進耐候試験や屋外暴露試験により評価される。しかし、耐候試験には時間とコストがかかるため、製品開発の最終確認的な試験であることが多く、モノフィラメント作製条件に対する基礎的な検討を報告した例は少ない。

そこで本研究では、耐候剤等が無添加の PP/PE モノフィラメントを作製し、その紡糸条件が耐候性に及ぼす影響を評価した。更に、フィラメント作製時に樹脂改質剤を添加し、耐候性の向上を試みた。

具体的には、PP/PE モノフィラメント作製条件が耐候性に及ぼす影響について、以下の観点から評価した。

- (1) 耐候試験前後の劣化挙動の基礎的な検討
- (2) ドライブレンド法とコンパウンド法の比較
- (3) 延伸倍率の影響
- (4) 樹脂改質剤の効果

2. 実験方法

2.1 原料

PP にはプライムポリプロ E-100GPL、HDPE にはハイゼックス 5000S(ともに(株)プライムポリマー)を用いた。樹脂改質剤としては、CEBC(オレフィン結晶・エチレンブチレン・オレフィン結晶ブロックポリマー)である DYNARON 6200P(JSR(株))を使用した。

2.2 PP/PE モノフィラメントの作製

モノフィラメント紡糸機(TN-35: (株)中部マシン製)を用い、各種条件で作製したフィラメントを採取した。

2.2.1 原料樹脂の供給方法

PP と PE は各々のペレットを規定量入れ、小瓶の中で攪拌し、ドライブレンドの状態ですぐ、紡糸機に投入して、PP/PE モノフィラメントを作製した。

また、PP、PE 及び CEBC をコンパウンドした状態で紡糸機に投入し、同様にフィラメントを作製した。ドライブレンド法とコンパウンド法で作製したフィラメントに対し、耐候性を比較した。コンパウンド方法は以下のとおり。2 軸押出試験機(ラボプラスミル 2D25-S: (株)東洋精機製作所製)を用い、押出温度: 230℃、スクリュウ回転速度: 20rpm で 2 回通した。

なお、本研究では PP と PE のブレンド比は重量比で PP/PE=70/30 とした。

2.2.2 紡糸方法

紡糸条件は以下のとおりとした。ノズルφ1.8×4H、L/D=2、紡糸温度:250℃、冷却水槽:30℃、エアギャップ:50mm、第 1 延伸槽:98℃、第 2 延伸槽:170℃、第 1 ローラー速度:10m/min、延伸倍率:~10 倍(延伸倍率は 8 倍までは 1 段延伸、10 倍は 2 段延伸)。各試料ともに約 1100dtex で採取した。

*1 三河繊維技術センター 産業資材開発室 (現製品開発室)

以下に試料表記例を示す。

PP/PE=A(B)+C×D

(ここで、A: PP/PE ブレンド比率、B: D(ドライブレンド法) or C(コンパウンド法)、C: CEBC 添加部数、D: 延伸倍率

例: PP/PE=70/30(D)+5×10

2.3 耐候試験

サンシャインウエザーメータ(スガ試験機(株)製 S80HB)による促進耐候試験(以下、耐候試験)を行った。試験条件は以下のとおり。ブラックパネル温度 $63\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、噴霧時間 120 分中 18 分、放射照度 $78.5\text{W}/\text{m}^2$ (300-400nm の紫外領域における積算値)、照射時間 0~400h。

2.4 劣化評価方法

2.4.1 強伸度測定

JIS L 1013 に準じて、引張試験を行い、強伸度を測定した。万能引張試験機(RTC-1250A:(株)エー・アンド・デイ製)を用い、つかみ間隔:100mm、引張速度:100mm/min、繰り返し測定回数 5 回とした。また、耐候試験前後の引張試験により、強度保持率から劣化程度を評価した。

2.4.2 電子顕微鏡観察

引張試験後の破断部を走査電子顕微鏡(JSM5310LV: 日本電子(株)製)により観察した。

2.4.3 赤外分光測定

赤外分光光度計(FT-IR4100: 日本分光(株)製)により FT-IR 測定を行った。耐候試験前後の PP/PE モノフィラメントから熱プレスによりフィルムを作製し、透過法により測定した。熱プレス時には、成形熱による劣化を最低限に抑えるよう注意した(温度: 200°C 、時間:30s)。当初、フィラメント表層を評価対象とし、1 回反射方式の ATR 法(全反射測定法)による測定を試みたが、フィラメントと ATR プリズムの密着度が低く、ノイズの多いスペクトルしか得られなかったため、本研究では透過法を用いた。

2.4.4 熱分析

熱重量分析装置(Thermo plus 8120:(株)リガク製)を用い、示差熱分析(DTA)による熱的特性を評価した。測定条件は、試料重量:5mg、昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、雰囲気ガス:Air、ガス流量: $50\text{ml}/\text{min}$ とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 耐候試験前後の劣化挙動の検討

PP/PE=70/30(D)+0×10 に対し、サンシャインウエザーメータによる耐候試験を行い、各種評価項目における劣化挙動を評価した。

3.1.1 強伸度測定

耐候試験が試料の強伸度に及ぼす影響を引張試験により評価した(図 1)。耐候試験前の強度と伸度は、それぞれ $7\text{cN}/\text{dtex}$ 、25%であったが、照射時間 100h 後には $5\text{cN}/\text{dtex}$ 、12%と大きく低下した。また、照射時間の増加とともに、強伸度は低下することが分かった。

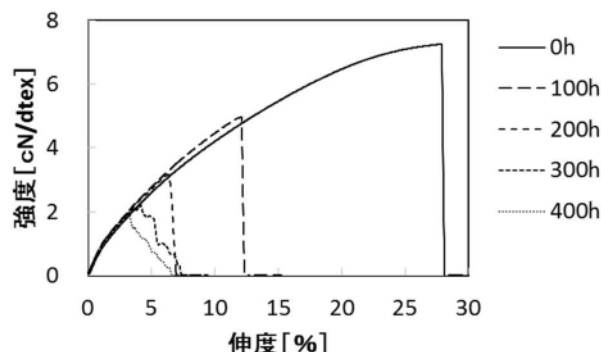


図 1 耐候試験前後の強度伸度曲線
(試料: PP/PE=70/30(D)+0×10)

3.1.2 電子顕微鏡観察

耐候試験前後の PP/PE モノフィラメント強伸度測定後の破断部を目視で観察すると、照射時間の増加とともに、PP/PE モノフィラメントは弾けたように細分化した。そこで、繊維の破断部を電子顕微鏡観察により、評価した。図 2 に破断部の一例を示す。

耐候試験前のフィラメント破断部は小さく引き伸ばされた部位やより扁平になって切断された状態も観察された。一方、照射時間 100h 後では繊維軸方向に割れて、欠けた部分も観察された。これは、シシケバブ構造に代表される繊維の結晶形態に起因すると考えられる。また、強伸度測定結果(図 1)から、伸度が耐候前と比べ約 1/2 と大きく低下するとともに、繊維の破断状態も延性破壊から、脆性的な破壊へと変化していることがわかった。

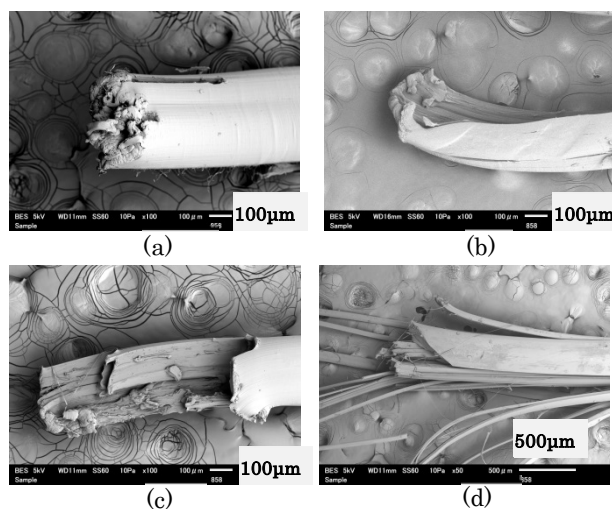


図 2 耐候試験後の破断部観察
(試料: PP/PE=70/30(D)+0×10)

(a),(b):耐候時間 0h、(c):耐候時間 100h、(d):耐候時間 300h

更に照射時間が増加すると、よりフィブリル状に細分化が進み、照射時間 300 後には、径 $50\mu\text{m}$ 程度のフィブリルが多数観察された。これは PP と PE は非相溶であり、延伸工程によりフィブリル化しやすいため、耐候劣化のため、より顕著に観察されたと考えられる。

3.1.3 赤外分光測定

カルボニル基は高分子の酸化劣化の指標とされている²⁾。そこで、FT-IR 測定により、PP/PE モノフィラメントの劣化をカルボニル基の生成挙動から評価した。耐候試験前後の FT-IR スペクトルを図 3 に示す。カルボニル基由来の 1720cm^{-1} 付近に着目すると、耐候試験前から照射時間 100h 後まではほとんど変化がなく、200h 後、わずかにピークが認められた。300h を超えると明らかなピークとなり、照射時間の増加によりカルボニル基の生成・増加が確認できた。

一方、フィラメントの強伸度に着目すると、照射時間 100h 後には、大きく強伸度が低下していることから(図 1)、本測定方法でカルボニル基が検出される時点では、強伸度は大きく低下していることが分かった。

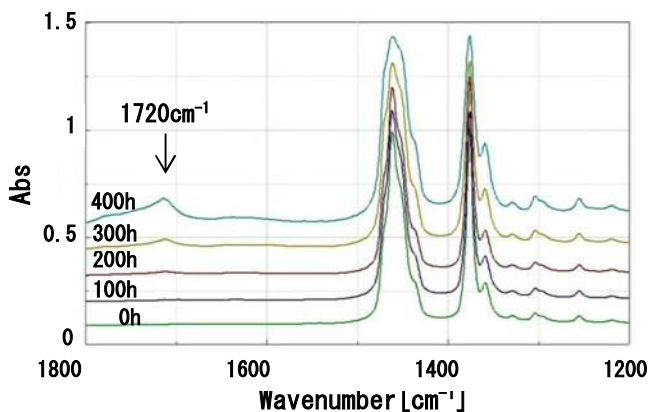


図 3 耐候試験による FT-IR スペクトルの変化

3.1.4 熱分析

耐候試験前後の試料の熱的特性を DTA 測定により評価した(図 4)。この DTA 曲線から、 130°C 付近に PE の融解ピーク、 170°C 付近に PP の融解ピークを有するこ

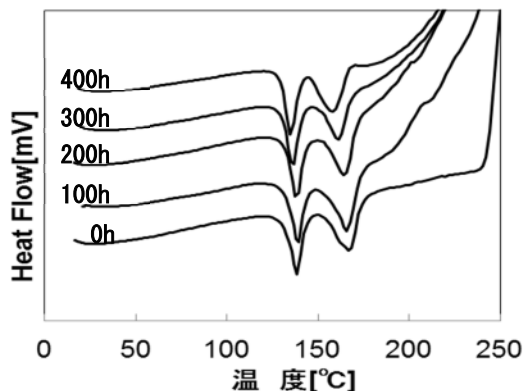


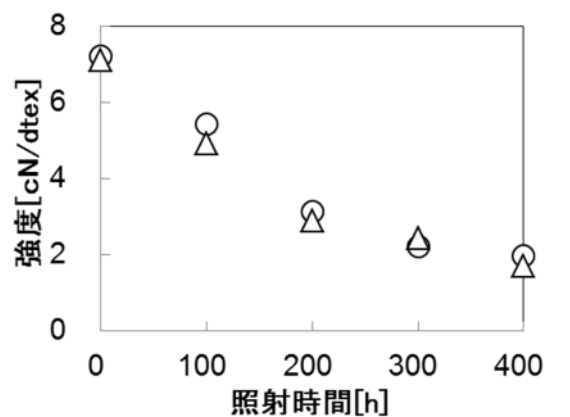
図 4 耐候試験による DTA 曲線の変化

とを確認した。ここで、PP の融解が終えた 180°C 付近に着目すると、耐候試験前の DTA 曲線のベースラインと比較して、照射時間 100h 以降の試料では、DTA 曲線が上昇していることから、発熱をともなう酸化劣化反応が起きていることが分かった。DTA 測定の酸化劣化挙動を評価することで、極微量の試料から PP/PE モノフィラメントの強度低下を初期段階から判断できる可能性があることが示唆された。

3.2 ドライブレンド法とコンパウンド法の比較

紡糸時における原料供給方法が耐候性に及ぼす影響を強度測定により評価した。フィラメント中の PP と PE の分散性を向上する目的でコンパウンド試料を作製し(コンパウンド法)とドライブレンド法とを比較した。各方法で作製した試料の照射時間と強度の関係を図 5 に示す。

その結果、コンパウンド法が若干下回る傾向が見られるが、両供給方法の顕著な差はなかった。この原因として、コンパウンド法により作製されたペレットは、混練時の熱を余分に受けるため、樹脂の劣化を進行させたと考えられる。コンパウンド法は工程増加によるコストアップ要因となることを考慮すると、耐候性に関しては、期待した効果は得られなかった。



○PP/PE70/30(D)+0×10 △PP/PE70/30(C)+0×10

図 5 照射時間と強度の関係ドライブレンド法とコンパウンド法との比較

3.3 延伸倍率の影響

延伸倍率が耐候性に及ぼす影響を強度測定により評価した。照射時間 200h 後の PP/PE モノフィラメントの延伸倍率と強度の関係を図 6 に示す。耐候試験前の強度は、延伸倍率とともに直線的に増加する。一方、200h 後の強度は $3\sim 3.5\text{cN/dtex}$ で推移した。そこで、本結果を 200h 後の強度保持率に換算したところ、延伸倍率の増加にともない、強度保持率は直線的に低下することが分かった(図 7)。

樹脂成型体は、結晶化度が高いほど結晶間をつなぐタイ分子の数が減少するため、耐候性が低下する報告がある³⁾。本試験結果は、延伸倍率の増加に伴いフィラメントの配向結晶化が進んだため、耐候性が低下し強度保持率が低下したと考える。

なお、ロープ用の原糸は、特に強度が重視される傾向にあり、高延伸倍率で作製されていることが多い。このため、フィラメントの耐候特性低下は、特に留意する必要がある。

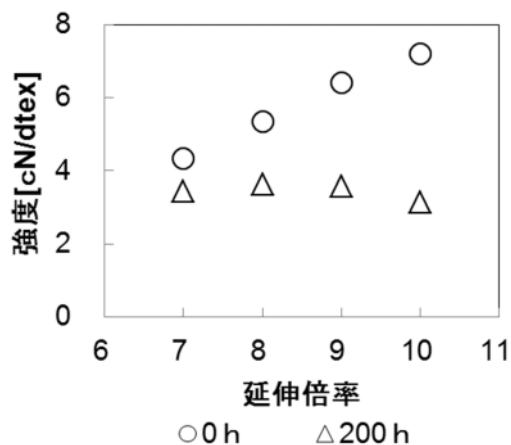


図6 延伸倍率と強度の関係
(試料: PP/PE=70/30(D)+0×7~10)

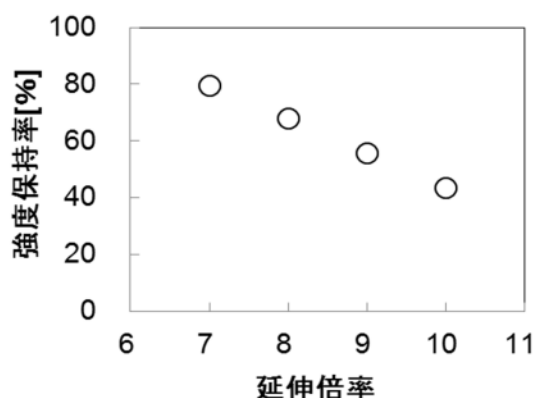


図7 延伸倍率と強度保持率の関係
(試料: PP/PE=70/30(D)+0×7~10)

3.4 樹脂改質剤の効果

PP/PE モノフィラメントへ樹脂改質剤である CEBC を添加し、耐候性に及ぼす影響を検討した。

試料は PP/PE=70/30(C)+0×10 と CEBC を 5 部添加した PP/PE=70/30(C)+5×10 を比較した。各々の照射時間と強度の関係を図 8 に示す。

耐候試験前の両者の強度を比較すると、PP/PE=70/30(C)+0×10 が約 7cN/dtex であったのに対し、PP/PE=70/30(C)+5×10 では、約 6.5cN/dtex であり、CEBC の添加により、若干、強度が低下することが分かった。しかし、耐候試験により照射時間が長くなる

に従い、PP/PE=70/30(C)+0×10 に比べ、PP/PE=70/30×10(C)+5×10の方が、強度低下が抑えられることが分かった。

この理由として、相溶化剂的な効果により、PP/PE の界面が改善されたためか、結晶性が低い CEBC の添加による影響等が考えられるが、今後のより詳細な検討を要する。

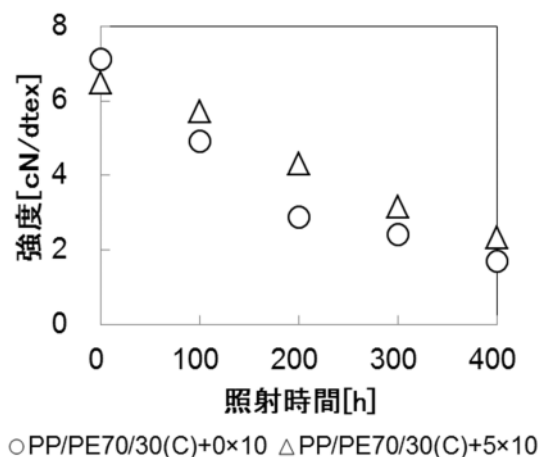


図8 照射時間と強度の関係

4. 結び

PP/PE モノフィラメントを作製し、耐候試験を行った結果、以下のことが分かった。

- (1) 引張試験後のモノフィラメント破断面は、照射時間の増加とともに、フィブリル化が顕著になり、脆性的に破断した。
- (2) FT-IR(フィルム法)でカルボニル基が検出された時点ではフィラメントの強度は大きく低下している。
- (3) DTA 測定による酸化発熱反応に着目することで、微量の試料から、強度低下を判断できる可能性がある。
- (4) ドライブレンド法とコンパウンド法により作製したモノフィラメントの間に、耐候性の大きな相違は見られなかった。
- (5) 高延伸倍率ほど、強度保持率の低下が大きいことが分かった。
- (6) 耐候性は繊維中の非晶性領域にあるタイ分子の数に影響を受けることが分かった。
- (7) 樹脂改質剤の添加により、耐候性の向上が見られた。

文献

- 1) 加藤和美, 柴山幹生, 松原 晃: 愛知県三河繊維技術センター研究資料, **40**, 19(1990)
- 2) 大澤善次郎: 高分子劣化・長寿命化ハンドブック, P44(2011), 丸善出版
- 3) 角岡正弘: 日本ゴム協会誌, **68**(5), 274(1995)