

研究論文

耐候劣化を判断する蛍光マーカー繊維の開発

佐藤嘉洋*¹、原田真*²、深谷憲男*²

Development of Fluorescent Marker Fiber to Judge Weathering Deterioration

Yoshihiro SATO*¹, Makoto HARADA*² and Norio FUKAYA*²Mikawa Textile Research Center *¹*²

本研究ではロープが耐候劣化したときに、蛍光繊維の発光性が低下することで、交換時期の目安となる蛍光マーカー繊維の開発を試みた。屋外暴露を想定した促進耐候性試験により、ロープの強度低下と試作した蛍光繊維の発光強度を評価し、有機系蛍光顔料入り繊維を選定した。更に、この蛍光繊維に対し、酸化チタンを添加することで、蛍光繊維の発光性を迅速に低下させることができた。この結果、有機系蛍光顔料と酸化チタンを適切な割合で配合した蛍光マーカー繊維により、耐候劣化によるロープの強度低下を判断できる可能性を見出した。

1. はじめに

愛知県の東三河地域は、全国一のロープ産地であり、陸上用や水産用途等、多くの現場で使用されている。

一般にロープの交換時期は、初期強度の70%まで低下した時が目安とされ、使用現場での交換時期は、使用開始時から交換期限を設定したり、ロープ表面のスレ・毛羽等の外観観察で判断する等、状況に応じて様々である。しかし、外観上は特に異常が無くても、破断事故が起きたケースもある。この場合、未使用ロープでも長期間、屋外放置した等、耐候劣化が原因であることが多い。

特に予期せぬロープの破断は重大な事故を誘発することから、現場でロープの耐候劣化を簡易に判断する方法が求められている。これまでに、当センターでは耐候性の異なる顔料で着色した繊維の色相変化を利用し、耐候劣化を判断可能なロープの開発に取り組んできた¹⁾。しかし、色は天候や時間帯等で見え方が異なる。

そこで本研究では、劣化検知材料として蛍光顔料を用い、ロープの耐候劣化を判断できる蛍光マーカー繊維の開発を試みた。蛍光顔料を用いることで、箱や覆いなどを使用した暗所下で、一定条件での観察が可能となることを期待した。なお、対象となるロープはフレキシブルコンテナの吊ロープとして多く使用されるφ16mmのPP製ロープとした。

また、蛍光顔料入り繊維に対し、光触媒反応を引き起こす酸化チタン(アナターゼ型)を添加し²⁻⁴⁾、耐候性を低下させることで、より精度の高い蛍光マーカー繊維の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 樹脂

繊維の母材となる樹脂はHDPE(ハイゼックス 5000S: (株)プライムポリマー製)を用いた。

2.1.2 有機系蛍光顔料

有機系蛍光顔料はルミシスシリーズ6種(E400,R600, Y700,B800,G900,YB1200:セントラルテクノ(株)製)を使用した。

2.1.3 無機系蛍光顔料

無機系蛍光顔料はルミライトシリーズ3種(レッド EXL-A773E,グリーン EXL-A774E,ブルー EXL-A775E:シンロイヒ(株)製)を使用した。

2.1.4 酸化チタン

光触媒能を有するアナターゼ型の酸化チタン(関東化学(株)製)を使用した。

2.2 蛍光マーカー繊維の作製

2.2.1 混練

蛍光顔料をHDPE樹脂に種々の濃度で熔融混練した。混練にはラボプラストミルミキサー((株)東洋精機製作所製)を用い、混練温度:200℃、回転速度:50rpm、混練時間:10minとした。

2.2.2 蛍光繊維の作製

蛍光繊維の作製はキャピログラフ1C((株)東洋精機製作所製)を簡易押出・引取装置として使用し、蛍光顔料等を含むHDPE繊維(約440dtex)を作製した。作製条件はピストン速度:10mm/min、使用ノズル:φ1mm(L/D=10)、引取速度:12.3mm/min、押出温

*1 三河繊維技術センター 産業資材開発室(現尾張繊維技術センター 機能加工室) *2 三河繊維技術センター 産業資材開発室

度:200°Cとした。

2.2.3 蛍光顔料の添加量

キャピログラフで作製した各種蛍光繊維をスライドガラスに隙間なく巻き、暗室にてブラックライト(励起光源:365nm)で、目視により発色性を確認した。この結果、有機系蛍光顔料は無機系蛍光顔料と比較して、少量の添加でも発色することが分かった。その結果、視認性を考慮し、有機系蛍光顔料は樹脂に対し 0.5wt%、無機系蛍光顔料は 3wt%の添加量とし、蛍光繊維を作製した。以後、それぞれ有機系蛍光繊維、無機系蛍光繊維と表記する。作製した有機系及び無機系蛍光繊維を試料名とともに表 1 に示す。

表 1 蛍光繊維

有機系蛍光繊維				無機系蛍光繊維	
色	試料名	顔料	色相	試料名	顔料
赤系	R	E400	赤	R'	EXL-
	RC	R600	濃赤		A773E
緑系	G	G900	緑	G'	EXL-
	YG	Y700	黄緑		A774E
青系	B	B800	青	B'	EXL-
	BC	YB1200	濃青		A775E

2.2.4 酸化チタンの添加

有機系蛍光顔料の耐候性を低下させる目的でアナターゼ型の酸化チタンを、HDPE に対し 0.05~5wt%添加し、有機系蛍光顔料と同時に混練して繊維を作製した。

2.3 耐候試験

蛍光繊維の耐候性を評価するためサンシャインウェザーメータ(スガ試験機㈱製 S80HB)による促進耐候性試験を行った。試験条件はブラックパネル温度 63±3°C、噴霧時間 120 分中 18 分、放射照度 78.5W/m²(300-400nm の紫外領域における積算値)とした。

2.4 蛍光強度測定

蛍光繊維の蛍光強度評価方法を図 1 に示す。暗室にて、試料に対し垂直方向から励起光源(365nm)を 10mm 離して当て、発光色を斜め 45°から受光し、蛍光スペク

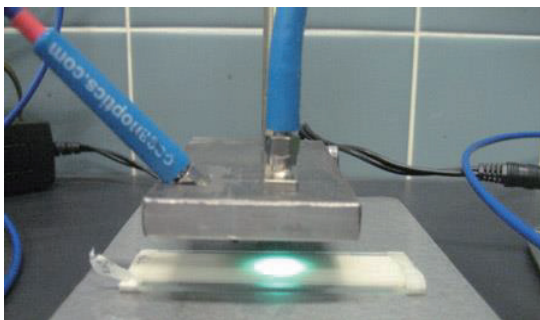


図 1 蛍光強度評価方法

トルを測定した。分光器は USB2000+(オーシャンフォトニクス(株)製)を使用した。なお、促進耐候性試験前後の蛍光スペクトル上の最大蛍光強度を蛍光強度保持率として評価した。

蛍光強度保持率(%)

$$= \frac{\text{促進耐候性試験後の蛍光強度}}{\text{促進耐候性試験前の蛍光強度}} \times 100$$

3. 実験結果及び考察

3.1 ロープの耐候性

蛍光マーカー繊維の開発にあたり、ロープの耐候劣化特性を把握する必要がある。そこで、サンシャインウェザーメータによる促進耐候性試験により、φ16mmPP製ロープの強度低下をロープ強度保持率で評価した(図 2)。ロープ強度保持率は照射時間 50H を超えると低下しはじめ、200H 後には約 50%まで低下した。

この結果、ロープの交換時期を初期強度の 70%とすると、本試験で用いたロープの交換時期は照射時間 150H に相当することが分かった。

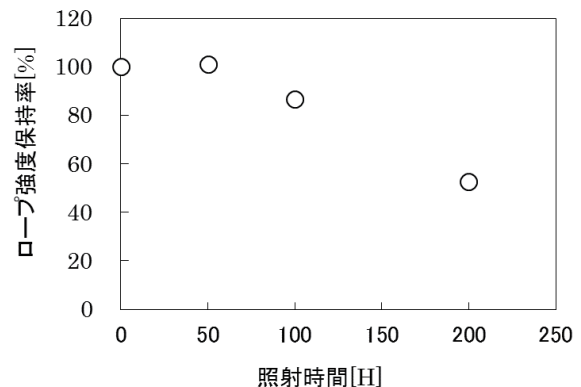


図 2 照射時間とロープ強度保持率の関係

3.2 有機系蛍光繊維の耐候性

有機系蛍光繊維の蛍光スペクトルを示す(図 3)。青系(B,BC)では 450nm 付近に最大ピークが観察された。また、緑系(G,YG)は 500~550nm 付近にブロードなピーク、赤系(R,RC)は 620nm 付近に大きく鋭いピークが見

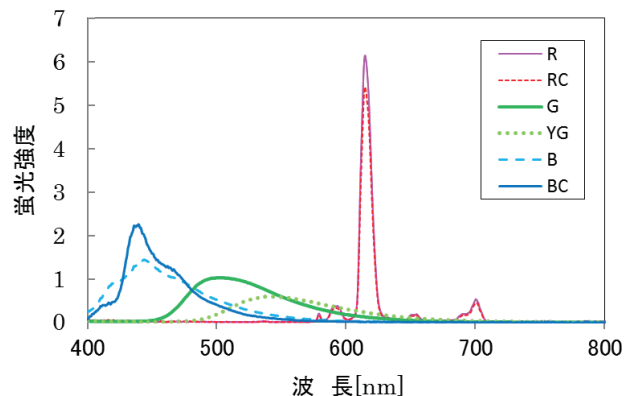


図 3 有機系蛍光繊維の蛍光スペクトル

られる等、それぞれ色相に基づく特徴的なスペクトルが観察された。

これらの有機系蛍光繊維に対し、促進耐候性試験を600H まで行い、ブラックライトで観察した(図 4)。その結果、赤系、青系は照射時間 50H で発色低下が観察されたが、緑系の耐候性は赤系、青系と比較して良好であった。特に YG は非常に高い耐候性を有していた。この結果、有機系蛍光顔料は色相によって、耐候性が大きく異なることが分かった。

次に、これらの有機系蛍光繊維に対し、蛍光強度測定を行った。各々の蛍光顔料の照射時間と蛍光強度保持率の関係を示す(図 5)。

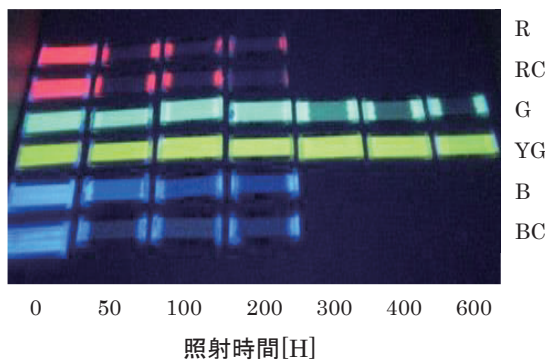


図 4 促進耐候試験前後の蛍光繊維のブラックライト観察

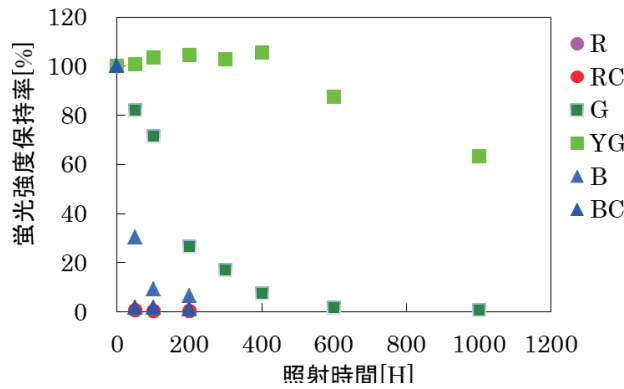


図 5 各種有機系蛍光繊維の耐候性

その結果、有機系蛍光顔料の耐候性は赤系、青系は著しく低く、その中で耐候性のある B でも 100H 後には当初の蛍光強度の約 10%まで低下した。一方、緑系の耐候性は良好であり、特に YG は 400H まで、ほぼ照射前と変わらず、非常に耐候性に優れていた。また、G の蛍光強度保持率は照射時間とともに低下し、300H で当初の約 20%まで低下した。このとき、目視によるブラックライト観察においても、促進耐候性試験前より、明らかに蛍光強度が低下していることが分かった、

そこで、開発する蛍光マーカー繊維は、PP ロープが初期強度の 70%まで低下する 150H において、G の蛍

光発光強度が照射前の 20%以下に低下することを目標とした。

3.3 無機系蛍光繊維の耐候性

無機系蛍光繊維に促進耐候性試験を行った。照射時間 600H 後の蛍光強度保持率は、R' が 121%、B' が 102%、G' が 97%と耐候試験前後でほとんど変化せず、有機系蛍光顔料と比較して非常に良好であった。しかし、本研究で目的とする耐候マーカー繊維としては、適していないことが分かった。

3.4 酸化チタンの効果

3.2 の結果から、蛍光マーカー繊維の候補を G とした。しかし、蛍光強度保持率が 20%まで低下するには、照射時間が 300H 必要である。そこで、目標とする照射時間である 150H に短縮するために、G の劣化促進剤として酸化チタンを 0.1~0.5wt%添加した。

各種濃度で酸化チタンを添加した G に対し、促進耐候性試験を 100H まで行った後、ブラックライトで観察した(図 6)。酸化チタンの添加濃度が増加するほど、照射時間とともに、蛍光は消失し、暗くなることを確認した。

次に酸化チタン濃度が蛍光強度に及ぼす影響を詳細に検討するため、各試料の促進耐候性試験前後の蛍光強度保持率を評価した(図 7)。

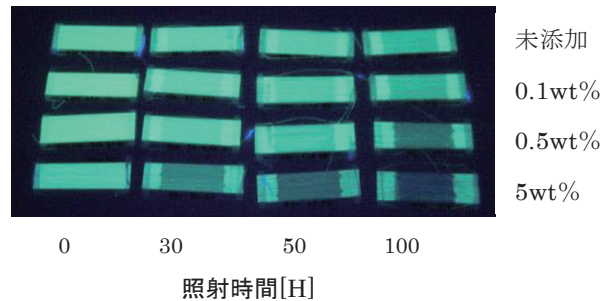


図 6 促進耐候試験前後の酸化チタン入り蛍光繊維のブラックライト観察

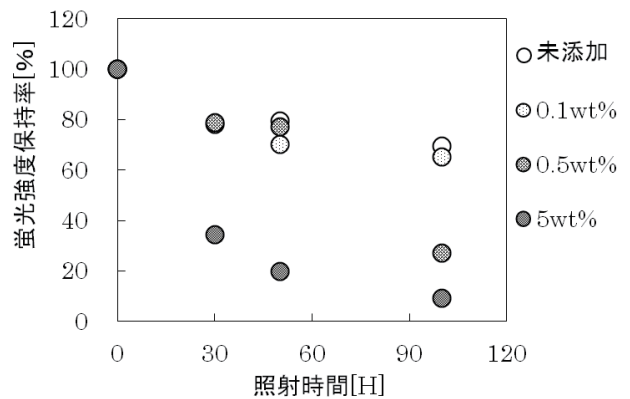


図 7 酸化チタン添加濃度が蛍光強度保持率に及ぼす影響

酸化チタン未添加の場合、蛍光強度保持率は照射時間とともに緩やかに低下し、100H 後には約 70%まで低下した。一方、酸化チタンを添加すると、濃度 0.1wt%では未添加とほぼ変わらなかったが、0.5wt%では照射時間 100H 後に蛍光強度保持率は約 20%まで低下した。更に 5wt%では 30H で蛍光強度保持率を約 35%まで急速に低下させることができた。これらの結果、有機系蛍光繊維への酸化チタン添加により、蛍光が退色する時間を促進できることが分かった。

3.5 蛍光マーカー繊維の開発

3.4 の結果から、劣化検知材料として蛍光繊維 G に酸化チタンを 0.1~0.5wt%の範囲で添加することで、照射時間 150H において、蛍光繊維の発色強度を初期の 20%以下に低下できることが示唆された。

酸化チタンの添加量を、より詳細に検討することで、蛍光マーカー繊維を開発できると考えられる。

ここで、開発した蛍光マーカー繊維を用いたロープのイメージを図 8 に示す。なお、耐候劣化を検知する蛍光マーカー繊維は、ロープを構成する繊維の一部に標線として使用することを想定している。

具体的には蛍光繊維 G と R' を $\phi 16\text{mm}$ PP ロープ表面に配置する。新品時はブラックライト下で G の緑と R' の赤の 2 本のラインが観察されるが、耐候劣化によりロープ強度が低下すると、耐候性の良好な R' のみが、赤色（警戒色）のみが発色するロープとなり、簡易に取替え時期が判断できる。

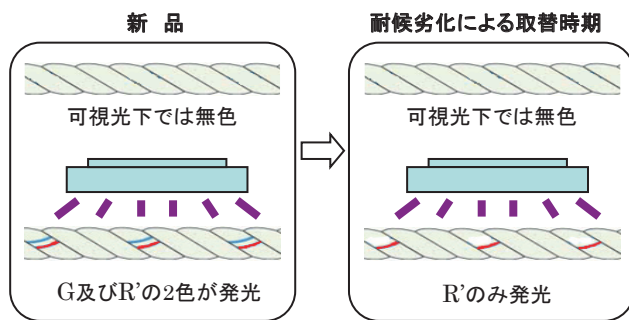


図 8 蛍光マーカー繊維を用いたロープのイメージ

一般的にサンシャインウェザーメータ等の促進耐候性試験は同じ照射時間でも、劣化促進の程度は強度や色相等、その評価項目により異なるため、今後、屋外暴露試験を進め、その相関を検討する必要がある。

その他、コスト計算等、実用化に向けての検討課題は多いが、現場でロープ等の劣化程度を少しでも判断でき

れば、重大な事故防止対策に繋がるのではと考えている。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 有機系及び無機系蛍光顔料を練込んだ蛍光繊維を製作した。
- (2) 各種蛍光繊維に対し、促進耐候性試験による蛍光強度測定を行った。その結果、有機系蛍光繊維は赤・青系は短時間で急速に蛍光強度が低下したが、緑系は比較的耐候性に優れていることが分かった。一方、無機系蛍光繊維はいずれも良好な耐候性を示した。
- (3) 耐候マーカー繊維の使用対象として、 $\phi 16\text{mm}$ PP 製ロープとし、促進耐候性試験を行った。ロープの交換時期を初期強度の 70%とすると、本試験で用いたロープの交換時期は照射時間 150H に相当することが分かった。
- (4) PP ロープの耐候性を検討し、蛍光マーカー繊維として緑色系の有機系蛍光繊維 G に着目した。ブラックライト観察と蛍光強度測定の結果、ロープの交換時期の判断基準を促進耐候性試験前の約 20%以下に低下した時とした。
- (5) 有機系蛍光繊維 G に酸化チタンを 0.1~0.5wt%の範囲で添加することで、照射時間 150H において、蛍光繊維の発色強度を初期の 20%以下に低下できることが分かった。
- (6) 有機系蛍光顔料と酸化チタンを適切な割合で配合した蛍光マーカー繊維により、耐候劣化によるロープの強度低下を判断できる可能性を見出した。今後、屋外暴露試験等を進めていく必要がある。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構「平成 23 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」にて実施した。

文献

- 1) 原田 真, 加藤和美: 愛知県産業技術研究所研究報告, 3, 142(2004)
- 2) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 光触媒のしくみ, 日本実業出版社, p10(2000)
- 3) 山下典男: 繊維学会誌, 58(9), 231(2002)
- 4) 藤嶋 昭: 加工技術, 39(7), 413(2004)