

スーパーエンブラの耐久性

加工技術部 杉浦清治、西村美郎、松原 晃

1. はじめに

スーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンブラ）は耐熱性、耐薬品性などが優れており、成型分野での使用量が増加している。スーパーエンブラのなかでポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、液晶ポリエステル(LCP)などを熔融紡糸して繊維化（主にマルチフィラメント）が行われているが、これらの繊維についての耐久性の試験データは少ない。ここでは当所で熔融紡糸した PPS、PEEK のモノフィラメント繊維の耐熱性、耐湿熱性、耐候性などの耐久性について試験するとともに、ポリエステル、ナイロンと比較した。また PPS の耐候性を向上させるためにカーボンブラックをブレンドし、ブレンド率と耐候性について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

35mmの熔融紡糸機（株）中部化学機械製作所製）を用いて PPS（東レピーピーエス（株）製 E-2080）、PEEK（三井東圧化学（株）製 151G）のモノフィラメントを紡糸して試験試料とした。

PPS は既報の条件⁽¹⁾で紡糸し、熱水（3.5 倍）、熱風（120℃、1.4 倍）の二段延伸（総合延伸倍率 4.9 倍）を行い、熱処理（180℃）した。またカーボンブラックを 0.1～3%ブレンドした PPS モノフィラメント（以後 PPS カーボンと称する）はカーボンブラック（ケッチェンブラック EC ライオン（株）製）を 8%ブレンドしたマスターバッチを作成し、それを所定量ブレンドして同一条件で紡糸した。

PEEK は既報の条件⁽²⁾で紡出し、熱水（2.5 倍）、熱風（1.4 倍）の二段延伸（総合延伸倍率 3.5 倍）を行い、熱処理（250℃）した。表 1 に試験試料のデニール、強度を示す。

表 1 試験試料

種 類	デニール(d)	強度(g/d)
PPS	350	5.5
PPS カーボン 3%	400	3.7
PPS カーボン 0.1～1.0%	450	4.9～4.4
PEEK	300	5.2

2.2 耐 熱 性

恒温槽内（150, 180, 240℃）に 100 時間放置後、強度を測定した。またクリープ試験機（株）安田精機製作所製）を使用し、槽内温度 180℃で、デニールあたり 2 g の荷重をかけた時のクリープ特性を測定した。

2.3 耐湿熱性

金属製の密閉容器（染色試験機用）に水を入れ、130℃の恒温状態に保ち飽和水蒸気的环境下に 100～1000 時間放置後の残存強度を測定するとともに、電子顕微鏡で形態観察をおこなった。

2.4 耐 候 性

屋外暴露試験は試料を木枠に定長状態で固定し、当所の屋上南側のテラスに取り付け、1～12 か月（H 4 年 11 月～H 5 年 11 月）放置した。

促進劣化試験はサンシャインウェザオメータ（SWOM）、キセノンウェザオメータ（XWOM）の 2 種類の促進劣化試験機を使用して次の条件で人工光を 480 時間照射し、強度保持率、電子顕微鏡による形態観察を行った。

試験機種類	SWOM	XWOM
温 湿 度	63±2℃	63±2℃
降雨サイクル	120 分中 18 分	120 分中 18 分
出 力	…	130 W/cm ²

3. 結果および考察

3.1 耐 熱 性

150～240℃の雰囲気中に100時間放置後の強度保持率を図1に示す。PPS、PEEKは強度低下しないが、ナイロン、ポリエステルは熱劣化により強度が低下する。またナイロン150℃で褐色に変色した。180℃でのクリープ試験結果を図2に示す。ナイロン、ポリエステルは短時間に切断するが、PPSは200時間、PEEKは700時間であり、汎用繊維に比べ耐熱性に優れている。

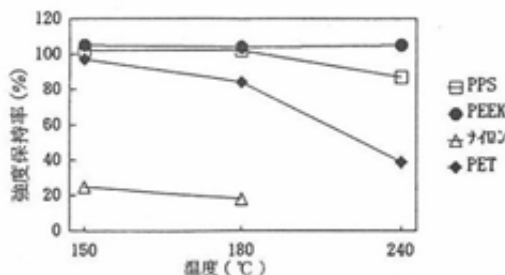


図1 高温暴露後の強度保持率 (暴露時間 100時間)

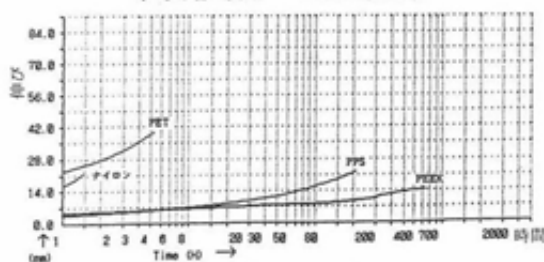


図2 クリープ特性 (温度: 180℃)
荷重: デニール当たり 2 g

3.2 耐湿熱性

130℃の高温湿熱状態に保持するとPPS、PEEKは1000時間経過しても強度、表面形態に変化はみられないが、ポリエステルは200時間、ナイロンは100時間で著しく強度が低下する。ナイロン、ポリエステルのDSC曲線、X線回折写真を図4, 5に示す。ポリエステルは表面に粉末状のものが発生し、融点は約15℃低下し、X線回折像は明瞭になる。このことはポリエステルが湿熱により分解し、低分子化していることを示している。またナイロンは褐色に変色し、繊維軸と直角方向にクラックが発生し、劣化が進行していることを示す。このようにナイロン、ポリエステルは湿熱で著しく劣化するが、PPS、PEEKはほとんど変化がなく、耐湿熱性が優れている。

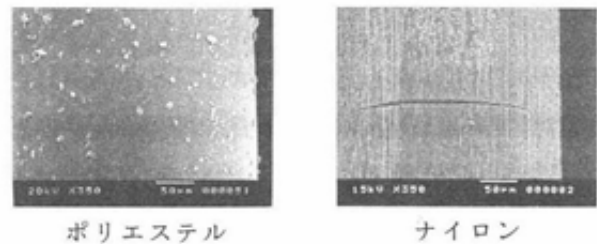


図3 高温湿熱処理した繊維の走査電子顕微鏡写真 (温度 130℃)

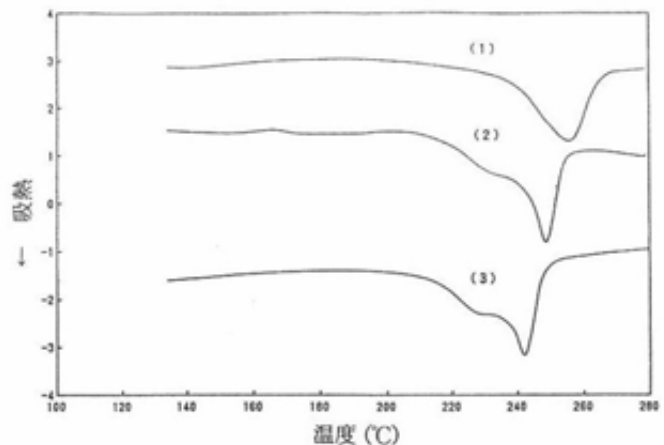


図4 高温湿熱処理したポリエステル繊維のDSC曲線 (温度: 130℃)

(1) 未処理 (2) 200時間 (3) 300時間

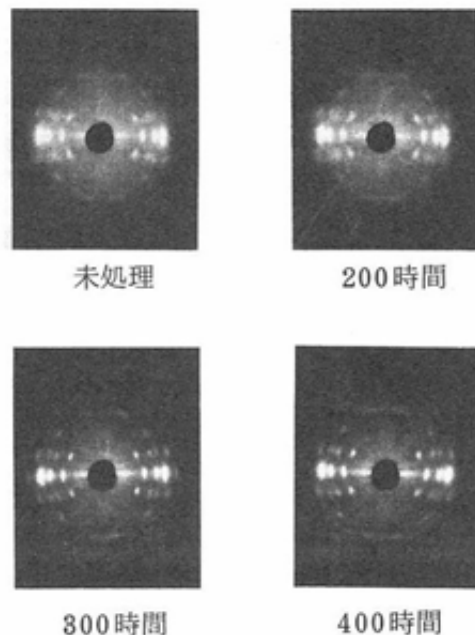


図5 高温湿熱処理したポリエステルのX線回折写真 (温度 130℃)

3.3 耐 候 性

(a) 屋外暴露試験

屋外暴露したPPS、PEEKの強度保持率を図6、電子顕微鏡写真を図7に示す。PPSは時間経過とともに強度は低下し、12か月間屋外暴露すると強度保持率は20%で、PEなどに比べ耐候性は劣る。カーボンブラックを3%ブレンドすると強度保持率は75%となり、耐候性は大きく向上する。電子顕微鏡で観察すると表面にクラックが発生し、12か月では鯨はだ状になり、一部は繊維から脱落している。繊維断面を観察すると劣化は内部まで進行しており、脆くなっている。カーボンブラックを3%ブレンドしたものは表面は荒れてくるが、カーボンブラックの遮蔽効果で内部まで進行しないものと思われる。PEEKは12か月間屋外暴露すると強度保持率は55%で、耐候性は劣る。屋外暴露による表面はPPSと同様クラックが発生する。

(b) 促進劣化試験

SWOM照射による強度保持率を図8に、電子顕微鏡写真を図9に示す。PPS、PEEKは強度低下が著しく、480時間照射すると強度保持率は約30%となり、耐候性は劣る。SWOM照射により繊維表面にクラックが発生し、表面は鯨はだ状になる。なお劣化状態は屋外暴露は繊維の表面全体であるが、促進劣化試験では光源側だけであり、異なる。

PPSフィルム(厚さ:20 μ)にXWOMを照射し、劣化挙動を調べたところ、短時間で褐色に着色し、120時間照射すると著しく劣化し、180時間では破損した。PPSフィルムの赤外吸収スペクトルを図10に示す。XWOMを照射すると3400 cm^{-1} 付近にOH基の吸収が生じるとともに1093 cm^{-1} 、743 cm^{-1} 、630 cm^{-1} などいくつかのピークが2つに分かれる。PPSは紫外線や熱でフェニル基が直接結合または酸素原子を介して結合する架橋反応および主鎖の切断が進行し、劣化するといわれており、紫外線照射によりOH基が生成されるものと推定される。

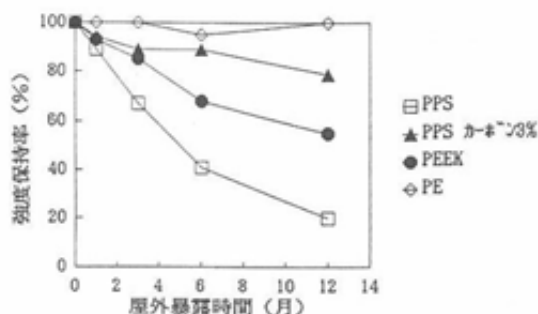


図6 屋外暴露と強度保持率

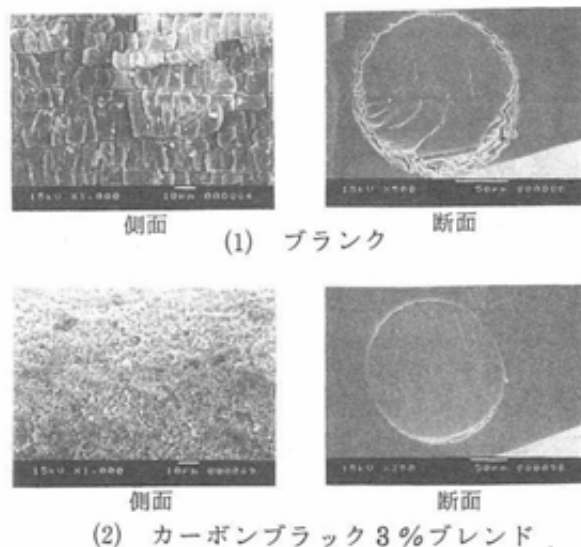


図7-1 屋外暴露(12か月)したPPS繊維の電子顕微鏡写真

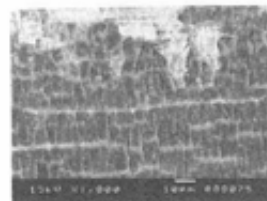


図7-2 屋外暴露(12か月)したPEEK繊維の電子顕微鏡写真

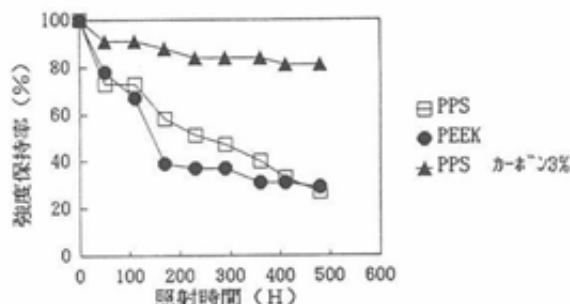
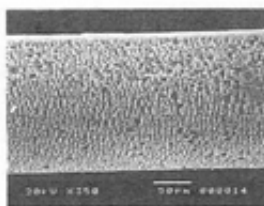
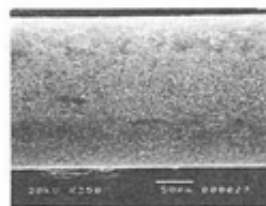


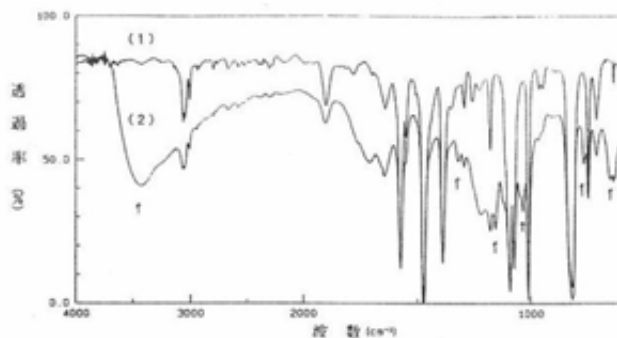
図8 SWOM照射と強度保持率



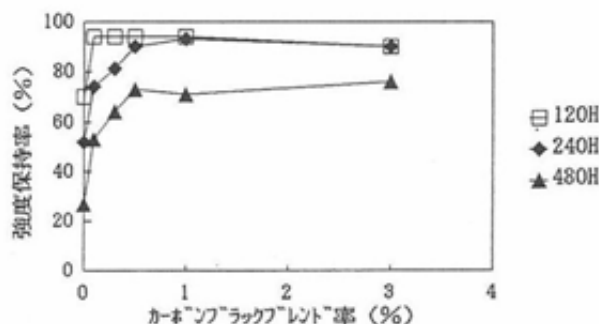
(1) PPS

(2) PPSカーボン
ブラック3%ブレンド

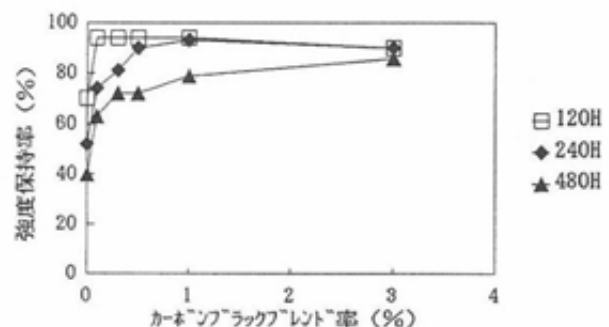
(3) PEEK

図9 SWOM照射したスーパーエンブラ繊維
の電子顕微鏡写真(480時間)図10 促進劣化したPPSフィルムの赤外吸収
スペクトル

(1) 未処理 (2) XWOM120時間照射



(A) 促進劣化(SWOM)



(B) 促進劣化(XWOM)

図11 カーボンブラックブレンドと耐候性

3.4 カーボンブラックブレンドと耐候性

PPS100%(ブランク)、カーボンブラックを0.1~3.0%ブレンドしたPPSのSWOMおよびXWOMによる促進劣化試験の結果を図11に示す。SWOM480時間照射後の強度保持率はブランクは27%であるが、ブレンド率の増加とともに強度保持率は大きくなるが、0.5%以上ではほぼ一定になる。XWOM480時間照射でも同様の傾向を示す。XWOMによる促進劣化したPPS繊維の電子顕微鏡写真を図12に示す。ブランクは繊維表面にクラックが発生し、照射時間の増加とともに絞はだ状になり、繊維断面を観察すると内部まで劣化が進行している。一方カーボンブラックをブレンドしたのは繊維表面にはクラックが発生するが、ブレンド率の増加とともに表面の荒れは少くなり、繊維断面を観察すると劣化は表面部分だけであり、耐候性を向上させることができる。ブレンド率0.5%以上でその効果は大きいものと思われる。なおカーボンブラックのブレンド率が高くなると強度が低下し、3%では初期の強度が3.7g/dであり、強度を必要とする用途には適さない。

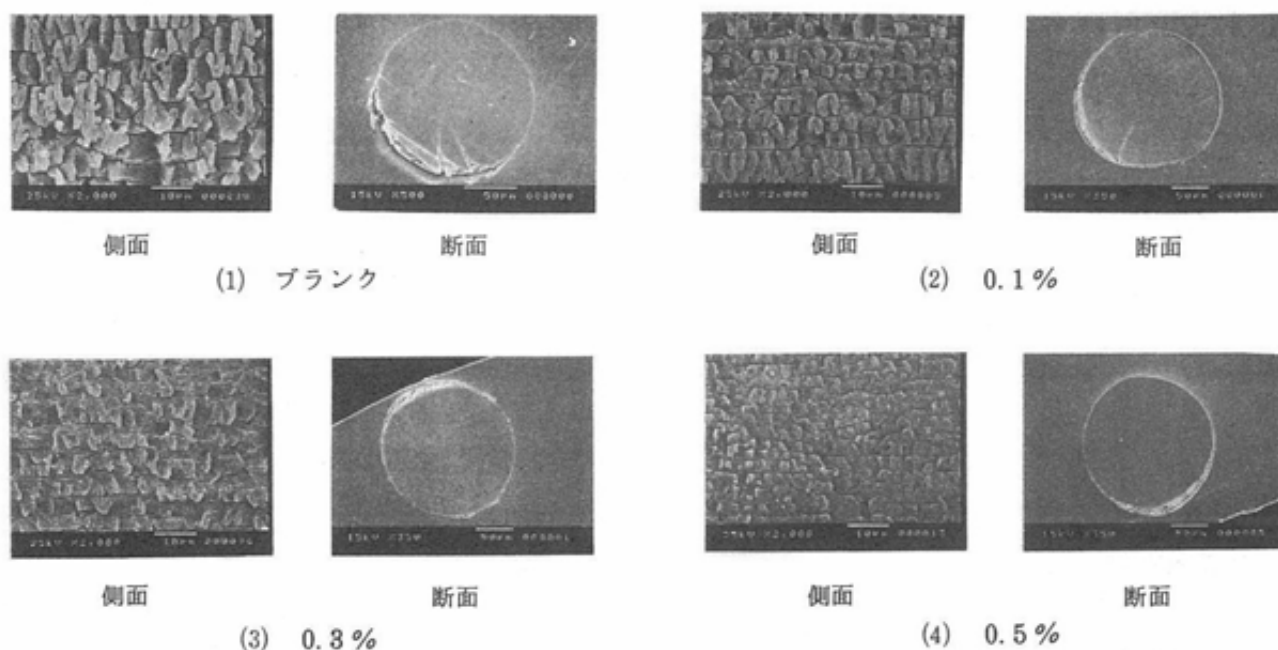


図12 促進劣化したPPS繊維の側面および断面の電子顕微鏡写真
(XWOM 480時間照射)

表2 屋外暴露試験の指数回帰係数

試料	a	b	r^2
PPS	99.6	-13.60×10^{-2}	0.99
PPP+カーボンブラック3%	97.0	-1.72×10^{-2}	0.92
PEEK	97.8	-5.03×10^{-2}	0.98

表3 促進劣化試験の指数回帰係数 (SWOM)

試料	a	b	r^2
PPS	92.4	-24.91×10^{-4}	0.98
PPP+カーボンブラック3%	95.0	-3.82×10^{-4}	0.85
PEEK	82.0	-25.57×10^{-4}	0.86

表4 カーボンブラックブレンドPPSの
促進劣化試験の指数回帰係数 (XWOM)

ブレンド率	a	b	r^2
blank	93.4	-19.167×10^{-4}	0.95
0.1	101.6	-10.369×10^{-4}	0.96
0.3	100.7	-7.296×10^{-4}	0.97
0.5	102.4	-6.941×10^{-4}	0.97
1.0	101.5	-4.955×10^{-4}	0.95
3.0	95.6	-2.447×10^{-4}	0.70

表5 カーボンブラックブレンドPPSの
促進劣化試験の指数回帰係数 (SWOM)

ブレンド率	a	b	r^2
blank	93.9	-25.975×10^{-4}	0.99
0.1	94.1	-12.932×10^{-4}	0.95
0.3	96.3	-9.393×10^{-4}	0.92
0.5	100.9	-6.985×10^{-4}	0.97
1.0	98.9	-5.523×10^{-4}	0.99
3.0	95.7	-3.938×10^{-4}	0.84

3.5 屋外暴露と促進劣化試験の相関性

屋外暴露と促進暴露の相関性については各種材料の回帰式が求められている。豊田ら⁽⁴⁾は膜材料について屋外暴露およびXWOMによる促進劣化試験を行い、強度と時間について指数回帰式を求め、両者の相関性を求めている。ここではPPS、PEEK繊維の屋外暴露およびSWOM、XWOMによる促進劣化試験を行い、照射時間と強度保持率について指数回帰式($Y=a \exp(bX)$)を求めた。それぞれの試験における係数は表2～5のようになる。それぞれの回帰式から屋外暴露と促進劣化(XWOM、SWOM)の相関性について次の式から求めた。

$$Y_1 = a_1 \exp(b_1 X_1) \cdots (1) \text{ 屋外暴露}$$

X_1 : 屋外暴露期間(月)

Y_1 : 強度保持率(%)

$$Y_2 = a_2 \exp(b_2 X_2) \cdots (2) \text{ 促進劣化}$$

X_2 : 照射時間(H)

Y_2 : 強度保持率(%)

屋外暴露と促進劣化試験における強度保持率が同じになるとき次の式が成り立つ。

$$a_2 \exp(b_2 X_2) = a_1 \exp(b_1 X_1)$$

$$X_2 = (\ln a_1 - \ln a_2 + b_1 X_1) / b_2 \quad (3)$$

(3)式にそれぞれの係数を代入するとPPSはそれぞれ次のようになる。

$$X_{20} = 70.95 X_1 - 33.3 \quad (\text{XWOM})$$

$$X_{21} = 52.44 X_1 - 22.7 \quad (\text{SWOM})$$

屋外暴露12か月に相当する促進劣化時間はXWOMでは820時間、SWOMでは606時間となる。同様にPEEKについて求めると次のようになる。

$$X_{22} = 19.66 X_1 - 68.91 \quad (\text{SWOM})$$

屋外暴露12か月に相当する促進劣化時間は167時間となり、PPSにくらべ促進劣化効果が大きい。

X_{20} PPSのXWOM 照射時間(H)

X_{21} PPSのSWOM 照射時間(H)

X_{22} PEEKのSWOM 照射時間(H)

4. ま と め

PPS、PEEKについて耐熱性、耐湿熱性、耐候性について試験した結果、次のことが明らかになった。

- (1) ナイロン、ポリエステルは高温湿熱状態では加水分解などにより劣化するが、PPS、PEEKなどのスーパーエンブラは耐熱性および耐高温湿熱性に優れる。
- (2) PPS、PEEKは耐候性が劣り、屋外暴露、促進暴露試験で繊維表面にクラックが生じ、鯨はだ状になる。またPPSは紫外線により著しく変色し、OH基が生成される。
- (3) PPSにカーボンブラックをブレンドすると耐候性が向上し、約0.5%でその効果は大きい。
- (4) PPSの強度について屋外暴露と促進劣化試験機の相関を指数回帰($y = a \exp(bx)$)で検討した結果、SWOM630時間、XWOM850時間が屋外暴露1年に相当する。

文 献

1. 杉浦, 西村, 松原, 三河繊維研究資料, 244, (1993)
2. 杉浦, 西村, 松原, 三河繊維研究資料, 245, (1994)
3. 産業用ハイテク繊維素材開発研究成果報告書, 三河繊維, (平成6年)
4. 豊田ほか, 繊維誌, 50, 484, (1994)