

各種薬剤によるポリオレフィン系繊維の機能性付与

加工技術部 丹羽隆治、西村美郎、小林久行

1. はじめに

ポリオレフィン系繊維は安価で物性が安定しているため、ロープ、漁網などの産業用資材として幅広く使用されており、当三河地区でも多く生産されている。このような産業用資材においても、製品の用途に応じた様々な機能を要求されることがあり、フィラメントの試作依頼も多い。また、これらの素材の高付加価値化や用途開発を図ることも重要である。

ここでは、ポリエチレン、ポリプロピレンにカーボン、二酸化マンガ、抗菌剤、蓄光剤などの各種の機能性薬剤をブレンドし、紡糸条件等について検討するとともに、その効果を評価した。

2. 実験方法

2.1 PPマルチフィラメント紡糸

紡糸機

(株)島津製作所製、シリンダー径25mm、L/D = 26、紡糸温度250℃、延伸倍率~3.8倍

PP樹脂

日本ポリオレフィン(株)MI = 12

マスターベレットの作成

(株)東洋精機製作所製2軸混練機ラボプラストミルを使用

〈ブレンド薬剤及び目的〉

①二酸化マンガ

0.5~2%混入、50dの太さで紡糸、二酸化マンガの触媒作用による汚濁物質の分解及び鉄、マンガ等の金属類の吸着効果を目的とした接触ろ材の原糸に使用。

②酸化チタン

1~5%混入、光触媒作用で汚染物質の分解や抗菌作用を持つ繊維を試作。

③抗菌・防虫剤

大和化学工業(株)社製抗菌、防虫剤。

ポリオレフィンに相容性、分散性が良く耐久性がある。防虫剤は0.3、0.5、抗菌剤は1%ブレンド。

④蓄光剤

根本特殊化学(株)製蓄光剤

0.5~5%ブレンド、ポリオレフィンによく分散する。夜間作業服、工事用シート、夜間標識等に使用。

2.2 PEモノフィラメント紡糸

紡糸機

中部化学機械製作所(株)製、シリンダー径35mm、L/D = 28、紡糸温度250~290℃、延伸倍率2~9倍

PE樹脂

エースポリマー(株) HDPE (MFR = 1.0)

出光石油化学(株) LLDPE (MFR = 12)

マスターベレットの作成

(株)東洋精機製作所製2軸混練機を使用。

〈ブレンド薬剤及び目的〉

①蓄光剤

根本特殊化学(株)製蓄光剤

0.5~5%ブレンド、ポリオレフィンによく分散する。夜間工業用シート、スキー場用間仕切りネット等に使用する。

②カーボンブラック

ライオン(株)製ケッチェンブラックEC (平均粒径0.03 μ m) 及び15%含有マスターベレット。帯電防止ロープの原糸に使用し1mで10⁶Ω以下の電気抵抗にする。

2.3 熔融流動特性

東洋精機(株)社製キャピラリーレオメータ (キャピログラフIC型) を使用

2.4 抗菌試験

Staphylococcus aureus AACC 6538P (黄色ブドウ球菌) 及び Escherichia coli 3301 (大腸

菌)を用いた菌数測定法(外部委託)。

2.5 防虫試験

ヤケヒョウダニ侵入阻止法(外部委託)。

2.6 電気抵抗

モノフィラメント0.1~1m間に定電圧をかけた時の電流を測定して算出。

2.7 摩擦帯電性試験

JIS L 1094 A法(半減期測定)及びB法(摩擦帯電圧)、摩擦対象布に毛を使用。

3. 試験結果及び考察

3.1 二酸化マンガ、酸化チタン含有PPマルチフィラメント

二酸化マンガ、酸化チタンを混入した時の樹脂の流動性や安定性の変化をみるために、ラボプラストミルを用いて、PP、ナイロン、ポリエステルに各々2%ブレンドし、各紡糸温度でのトルクの変化を測定した。

PPにブレンドした場合はトルクの変化が少ないが、ナイロンとポリエステルは急激にトルクが減少し、20分後は未混入樹脂と比較してかなり低下している。このことは熔融時の粘度が非常に小さくなることを示している。ポリエステルは特にこの傾向が大きい(図1)。また、ナイロンやポリエステルは紡糸時に樹脂が分解しやすく、延伸切れや強度低下を起こしやすいが、ポリオレフィン は熱的に安定して、吸水性がないため紡糸しやすい。

酸化チタンは分散性がよくブレンドしやすいが、二酸化マンガは分散性が悪いため、含有率をあげたり細デニール糸を紡糸するには良好なマスターベレットを作成する必要がある。

3.2 抗菌・防虫剤含有PPマルチフィラメント

抗菌・防虫剤は分散性がよく、紡糸状態は良好である。抗菌性の試験結果(表1)では増減値差が2以上で、効果が得られる。防虫試験結果(表2)でもダニ回避率が高く、マルチフィラメント中でもこれらの効果が有効に作用している。

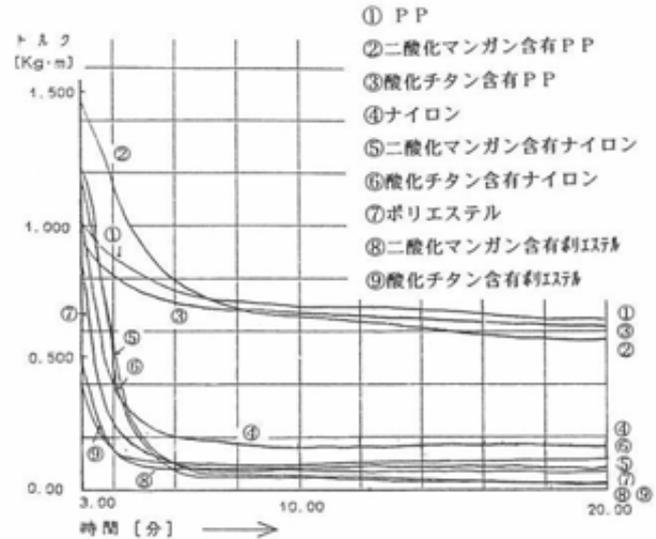


図1 樹脂の流動特性

表1 抗菌試験結果

| | 0時間 | 18時間 | 増減値差 |
|---------|--|---|--------------|
| 黄色ブドウ球菌 | 2.0 × 10 ⁵ (抗菌剤A) (" 剤B) | 1.6 × 10 ⁵ 1.3 × 10 ⁶ 2.2 × 10 ⁵ | 2.09 2.86 |
| 大腸菌 | 2.2 × 10 ⁵ (抗菌剤A) (" 剤B) | 3.1 × 10 ⁵ < 20 < 20 | 7.19 7.19 |

表2 防虫(ダニ)試験結果

| 防虫剤 | 生存ダニ数 (処理区/未処理区) | 回避率 (%) |
|------|---------------------|------------|
| 0.3% | 632/2270 | 72.2 |
| 0.5% | 231/3317 | 93.0 |

3.3 蓄光剤含有PPマルチフィラメント

分散状態は良くブレンドしやすい。紡糸状態も良好であるが、蓄光剤の一部に熱による分解が認

められるものもある。10%以上混入すれば蓄光効果が大きい。

3.4 カーボン含有モノフィラメント

3.4.1 紡糸状態

物性（強力）値の低下より電気伝導度を高くすることを目的とし、低粘度で5倍以下の低延伸倍率でもネッキング点が発生しないLLDPEを用いた。

カーボン含有量が多くなるほど熔融粘度が高くなり、引取りや延伸が困難になる。通常の紡糸条件の目安となる。剪断速度 $10^{-2} \sim 4 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ での熔融粘度は、カーボン含有量25%、熔融温度 270°C では $7.8 \times 10^3 \text{poise}$ 、剪断圧力 $2.1 \times 10^6 \text{dyne/cm}^2$ であり、紡糸可能な限界である。熔融温度を 290°C まであげればカーボン含有量35%程度まで紡糸可能である（図4、5）。延伸はカーボン含有量15%で約4倍、30%では2倍が限界である。

3.4.2 電気伝導度

カーボンを導電性フィラーとしてポリエチレンに混入し、導電性モノフィラメントを紡糸方法は以前から行われている。当センターでも発熱性繊維素材を開発するなどの目的で、カーボン混入モノフィラメントが試作された。¹⁾²⁾³⁾

導電性はカーボンの含有率だけでなく、その形状や分散状態によって大きく違っている。一般には、導電性フィラーを分散したポリマーの導電性はフィラー自身の導電性ととも、ポリマー中でのフィラーの形状や分布の状態が重要であるといわれている。コンパウンド中では、電子は連続した導体中を移動するだけでなく、ある一定の距離をジャンプして伝わる「トンネル効果」が働き、導電性が生じるといわれている。カーボンを混入する場合も同様で、含有率が同じでもポリマー中でカーボンが連鎖構造をとり、アスペクト比（長径/短径）が大きくなるほど高い導電性を示す。また、電気抵抗の測定でも、体積抵抗率で $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})$ あたりから電流密度の偏りが生じたり、ジュール熱欠損等で誤差が生じやすいといわれている。⁴⁾

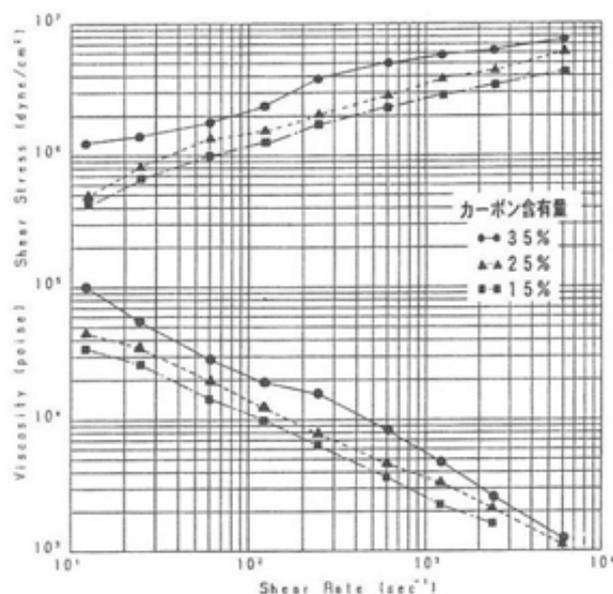


図2 カーボン含有量と流動特性（熔融温度 270°C ）

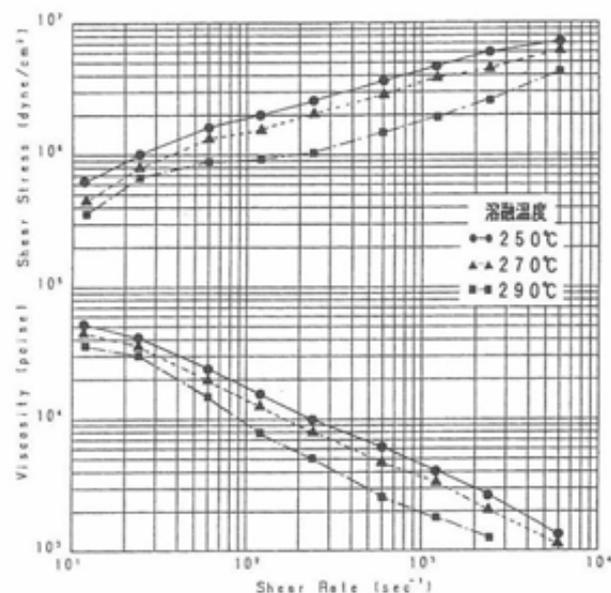


図3 熔融温度と流動特性（カーボン含有量25%）

モノフィラメントでは延伸によって導電性が低下することが予想される。適当な導電性をもつモノフィラメントの設計や制御には、これらの関係を十分把握しておく必要がある。

カーボン含有量を15~40%にし、各含有率における未延伸糸を2~5倍に延伸したときの、電気抵抗を図4に示す。通常電気抵抗は体積抵抗率や表面抵抗率で表すが、2000~400dのモノフィラメントであるため、1デニール1m当たりで表した。約 10^6 倍で体積抵抗率と等しい数値になる。

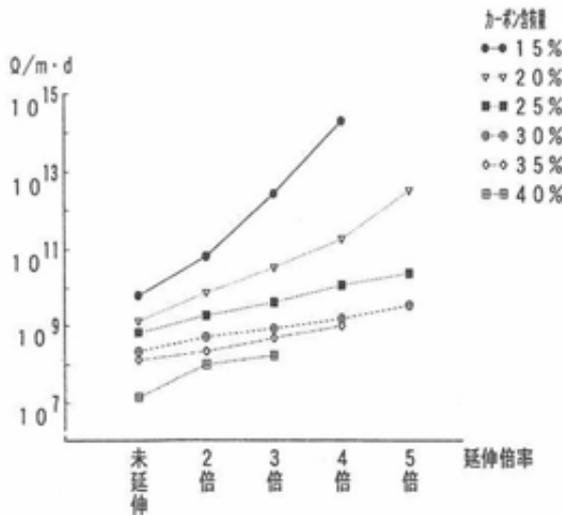


図4 カーボン含有率、延伸倍率と電気抵抗

カーボン含有量が多いほど、また、延伸倍率が大きくなるほど、電気抵抗は低くなる。

未延伸糸ではカーボン40%含有で10^{7.55}Ωであるが、25%では10^{8.82}Ω、15%では10^{9.80}Ωとなり、電気抵抗は著しく増加する。カーボン40%含有モノフィラメントの抵抗値と15~35%含有での値との比率を表したのが図5である。カーボン含有量が5%増加すると、電気抵抗は約1/8に減少している。

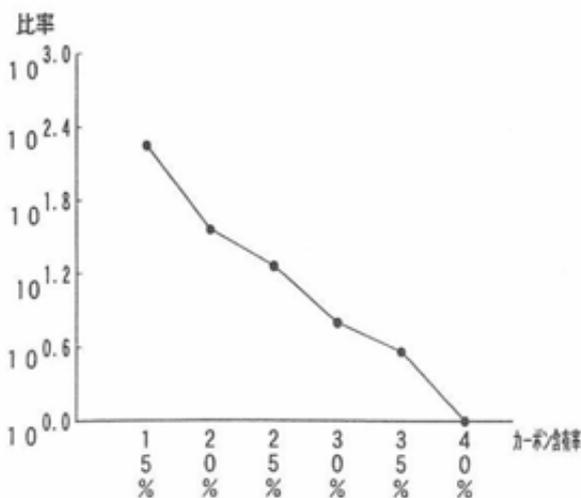


図5 カーボン40%に対する電気抵抗値の比 (未延伸糸)

延伸により抵抗値は増加する。カーボン25%含有量のモノフィラメントを例にとると、未延伸糸に比較して2倍延伸では2.8倍、3倍延伸では6.3倍、5倍延伸では36倍となり、延伸倍率が大きくなると著しく抵抗値が増加する。この傾向はカーボンの含有量が少なくなるほど顕著である。

延伸により抵抗値が増加する現象は、カーボンの粒子分布や密度、連鎖構造が未延伸糸では3次元ネットワークを形成していたのが延伸により破壊され、切断点が生じ、アスペクト比が低下したためと推察される。

図6はカーボンの分散状態の良いマスターバッチ (含有量15%) を使用し、同様の試験を行った結果である。未延伸糸の抵抗値は10^{8.5}Ω、5倍延伸でも10^{9.5}Ωで、図4に比較してかなり低い。

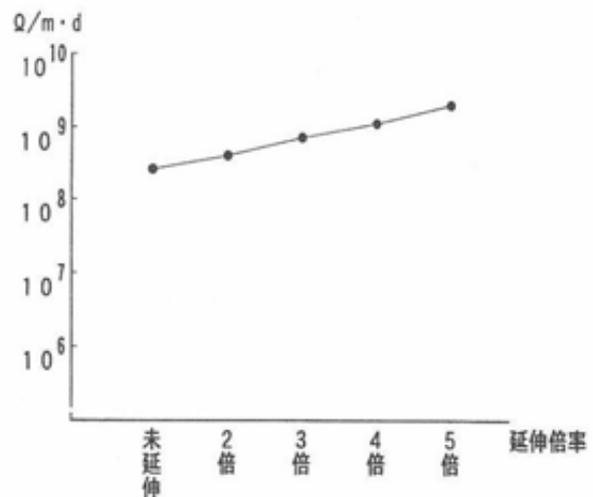


図6 延伸倍率と電気抵抗 (カーボン15%)

3.4.3 摩擦帯電圧及び半減期

摩擦帯電圧は、モノフィラメントでは試料作成や取付け方法で、測定値にバラツキが生じやすい。

ポリエチレンモノフィラメントの摩擦帯電圧は1kV前後であるが、カーボンをブレンドすることにより帯電圧を下げるができる。

表3の試験結果によると、カーボン含有量を15%以上にすれば摩擦帯電圧はほとんど発生しない。また、含有量が1%以下ならその効果は低い。半減期もほぼ同様の傾向を示している。

帯電圧や半減期の変化は電気伝導度と異なり、カーボンの含有量のみ依存し、ある一定の濃度(5~15%)からその効果が表れるようである。

フィルムでは、延伸フィルムは未延伸フィルムに比べ結晶化度や結晶の配向性が大きいため帯電

防止効果が表れにくいと言われている⁵⁾が、モノフィラメントの未延伸糸と延伸糸にはほとんど差が認められなかった。導電性が生じる機構と帯電圧の発生を制御する機構とは異なるものと考えられる。

表3 摩擦帯電圧及び半減期

| | | カーボン含有量 (%) | | | | | | | |
|-----------|------|-------------|------|------|------|-----|------|------|------|
| | | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 | 5 | 15 | 20 | 25 |
| 摩擦帯電圧 (V) | 未延伸糸 | 950 | 930 | 1050 | 680 | 420 | 10以下 | 10以下 | 10以下 |
| | 5倍延伸 | 1100 | 980 | 1200 | 880 | 320 | 10以下 | 10以下 | 10以下 |
| 半減期 (秒) | 未延伸糸 | 80以上 | 80以上 | 80以上 | 80以上 | 3.9 | 1以下 | 1以下 | 1以下 |
| | 5倍延伸 | 80以上 | 80以上 | 80以上 | 80以上 | 5.5 | 1以下 | 1以下 | 1以下 |

4. まとめ

- 1) ポリオレフィン物は物性が安定しているため、二酸化マンガンを酸化チタンなどの触媒作用のある薬剤のブレンドはナイロンやポリエステルより紡糸が容易である。
- 2) 蓄光剤や抗菌剤、防虫剤は繊維中でもその効果は有効に作用する。有機薬剤は熱により一部分解が認められるものもある。
- 3) カーボン含有量が一定量(15%)以上ではカーボンが5%増加すると電気抵抗値は約1/8に減少する。また、延伸倍率が大きくなると電気抵抗値は大きく増加する。この傾向はカーボン含有量が少なくなるほど顕著である。摩擦帯

電圧はカーボンを15%以上ブレンドすればほとんど発生しない。

文 献

1. 三河繊維研究資料, 38, (1988)
2. 加藤, 柴山, 松原, 三河繊維研究資料, 39, (1988)
3. 杉浦, 西村, 松原, 三河繊維研究資料, 43, (1992)
4. 渡辺聡志, プラスチックエージ, 43 (1) (1997)
5. 高井良, プラスチックエージ, 43 (4) (1997)