レーザー加熱延伸を利用した産業用ポリプロピレン繊維の高性能化 (－MFR および延伸条件依存性と土木製品への適用－)

石川県工業試験場繊維生活部 奥村 航・木水 貢
信州大学繊維学部 大越 豊

High-performance Industrial Polypropylene Fiber produced with use of Laser-heated Drawing (－Dependence of MFR and Drawing Conditions, and the Application to Geosynthetics－)

Wataru Okumura^{*1}, Mitsugu Kimizu^{*1}, and Yutaka Ohkoshi^{*2}

^{*1} Department of Textile and Human Life Technology, Industrial Research Institute of Ishikawa,
2-1, Kuratsuki, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-8203, Japan

^{*2} Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1, Tokida, Ueda-shi,
Nagano 386-8567, Japan

Abstract : Polypropylene fibers, prepared by melt-spinning of the resins which have various melt flow rates (MFRs), were drawn with the laser irradiation heating. As a result of WAXD measurements, it was revealed that the as-spun fibers made from the resin whose MFR less than 30 contains α crystal. Comparing with the same draw ratio, the higher tensile strength and Young's modulus were obtained for the lower MFR. However, the maximum draw ratio was increase with the increase of MFR. Therefore, the maximum Young's modulus of 156 cN/dtex was obtained from the highest MFR resin. In contrast, the maximum tensile strength of 9.59 cN/dtex was obtained for the fiber made of MFR11/MFR30 melt-blend. Moreover, the utility as the concrete pieces fall protection sheets was evaluated for the fabrics made by the drawn fiber. The punching load of 1.5 kN was obtained for the fabric of mock leno weave with the use of acryl resin adhesive.

(Received 16 November, 2009 ; Accepted 21 January, 2010)

1. 緒 言

ポリプロピレン繊維(以下, PP 繊維)は安価であり, かつ耐薬品性, リサイクル性の面で優れているため, 漁網, 養生ネット, 水産用ロープ, カーベット, 生活用品, コンクリート補強材として使用されている. 特に PP 繊維は比重が最も軽い汎用繊維であるため, 特に産業用途において軽量であることが求められる製品に利用されることが多い. 製品のさらなる軽量化のためには, より細い繊維で必要とされる力学性能を発現できることが好ましい. 従って特に産業用 PP 繊維については, 力学物性の高性能化(高強度化・高弾性率化)への期待が高い.

我々は, PP 繊維の高性能化を図るため, レーザー加熱延伸法[1-12]に注目した. レーザー加熱延伸法とは, 熱源に放射熱を利用した延伸法であり, 繊維断面内を均一かつ急速に加熱できる特徴がある. この特徴を活かし, これまで高強度・高弾性率繊維の開発[1-6], 極細繊維の開発[7-9], 高精度 on-line 測定[10-12]の研究がおこなわれてきている. 特に PP に関しては, 低配向繊維[4-5]およ

びフィルム[6]に関するレーザー加熱延伸挙動の解析結果が報告されており, PP 繊維を高強度・高弾性率化できる可能性が示唆されている. しかし, この手法を実際の繊維生産に適用することを考えた場合, 多くの課題が残っている. すなわち, まず対象としてマルチフィラメントを想定する必要がある. また原料樹脂の MFR や延伸前繊維の構造制御, 多段延伸による延伸条件など, 製造条件の最適化も必要になる. さらに, 得られた繊維を実際に産業用途に利用し, その実用性を評価しなければならない.

本研究ではレーザー加熱延伸による PP 繊維の高性能化を達成する上で問題となる上述したような課題を克服するべく, いくつかの検討をおこなった. すなわち対象にはマルチフィラメントを選び, 延伸に最適な未延伸 PP 繊維を作製するために PP 樹脂の MFR を検討し, また単にレーザー加熱延伸した繊維とローラー延伸した繊維を比較するだけでなく, いずれの繊維についてもさらに熱ローラーで再延伸し, 得られた繊維についても比較・検討した. さらに得られた繊維について繊維構造および力学物

性を測定・解析すると共に、その繊維を製織することによってコンクリートはく落防止用の繊維シートを試作し、その性能を評価した。

2. 実験

2.1 試料

原料ペレットには日本ポリプロ(株)製のPP樹脂(ホモポリマー、アイソタクチック、MFR11~75)を用いた。ユニプラス(株)製溶融紡糸装置により作製したマルチフィラメントを以下の延伸実験に供した。紡糸条件は吐出量16.5g/min、吐出温度250~255℃、ノズルは24holeで各ノズルの口径は0.6mm、L/D=10、ノズル下0.20-1.00mに温度を5℃に設定した冷却用チラーを設置し、300m/minで巻き取った。

2.2 レーザー加熱延伸・熱処理

本研究で用いたレーザー加熱延伸および熱ローラー延伸のための装置概要をFig.1に示す。本装置は(株)石川製作所社製の延伸装置に、(株)鬼塚硝子社製の炭酸ガスレーザー発振器PIN-30S型を搭載したものである。炭酸ガスレーザー発振器は公称定格出力30W、ビーム径6mm、波長10.6μmのものを用いた。また、レーザー照射部には、Fig.2に示すミラーユニットによって試料を透過したレーザー光を再び試料に照射することにより、出射口から照射されたレーザー光が異なる方向から9回繊維に照射されるように設計されている。

延伸装置は供糸ローラーと4つのゴデットローラーおよび巻取ローラーから成る。炭酸ガスレーザー発生装置およびレーザー光照射用のミラーユニットは、第2ゴデットローラーと第3ゴデットローラーの間に設置されている。このうち第1ゴデットローラーには供糸を補助するためのニップローラーが付属している。また、第2および第3ローラーは熱ロール式ゴデットローラーであり、ローラー温度が制御できる。

構造・物性評価に用いた繊維は、Table 1-a から-c に示

Fig. 1 Schematic diagram of CO₂ laser-heated drawing and annealing system.

Fig. 2 Photograph of multi-direction laser irradiation system.

す延伸・熱処理条件で作成した。第1ゴデットローラーから送り出した繊維は、まずレーザー光照射もしくは第2ゴデットローラーによって加熱後、第2ローラーと第3ローラーの間で延伸した。この工程を以下、「1段目の延伸」と表現する。Table 1-a および-b にレーザー出力が記されている試料はレーザー加熱延伸、第2ローラーの温度が記されている試料は熱ローラー延伸されたことを意味している。さらに、各々の加熱条件について1段目で最大の倍率まで延伸した後、加熱した第3ローラーと第4ローラーの間で定長熱処理した繊維、および再び延伸した繊維を作成した。以下ではこの延伸を「2段目の延伸」と表現する。総延伸倍率は1段目の延伸倍率と2段目の延伸倍率の積である。

2.3 引張試験

(株)島津製作所社製の引張試験機 AG-5kNI を用いて引張試験をおこなった。試料長は10mm、引張速度は100%/minであった。各試料について10回測定し、得られた応力-歪曲線から強度、伸びおよびヤング率の平均値を算出した。

2.4 広角X線回折

マックスサイエンス(株)製X線回折装置 SRAM18XHF を用い、広角X線回折像を撮影した。X線は電圧20kV、管電流400mAで発生させ、モノクロメータによりCu-Kα線とした。撮像にはイメージングプレートを用い、カメラ長100mmで10分間露光した。

2.5 DSC

理学電気(株)製の示差走査熱量計(DSC8240D)を用い、昇温速度20℃/minで室温から230℃まで測定した。測定中の繊維試料の熱収縮を抑えるため、繊維試料を約3mm角のアルミ薄板に巻き付け、これをアルミパンに封入したものを測定に供した。

2.6 製織

経糸にMRCパイレン(株)製PP繊維(パイレン、190dtex)を、緯糸には本研究で試作したPP繊維を用い、模紗織と撚織の2組織の繊維シートを製織した。緯糸のPP繊維は本研究で最大強度を出した延伸条件のものを用いた。すなわち、MFR11とMFR30を12.5/87.5の比率で

ブレンドした樹脂を用い、レーザー加熱により6倍まで延伸後、熱ローラーでさらに1.3倍延伸し、総倍率7.8倍まで延伸した繊維である(強度9.59 cN/dtex, 伸度17.8%, 76 dtex, 24f)。この繊維3本を200 T/mの撚りを掛けて合糸し、緯糸に供した。生機の密度は、模紗織が8.46本/cm×8.27本/cm(21.5本/時×21.0本/時)、撚織が2.5組/cm×2.5本/cm(6.4組/時×6.4組/時)であった。

2.7 押抜き試験

NEXCO 規格の試験方法(はく落防止の押抜き試験方法, 試験法 424-2009[13])に準拠し、製織した2種類の織組織の繊維シートをエポキシ樹脂およびアクリル樹脂によってコンクリートブロックに接着した計4種類の試料について、押抜き試験をおこなった。試験方法を Fig.3 に示す。すなわち、400mm×600mm×60mm のコンクリートブロックの中央部に繊維シートを貼り付け、コンクリートブロックの裏面にφ100mm×55mm の円形溝(コア抜き)を施した後、試料を試験機にセットして円形溝の内側(コア部)を押す。この際、最初は速度1mm/min でコア抜き時に残した厚さ約5mm のコンクリートを破壊し、破壊の確認後、速度を5mm/min に増す。繊維シートが剥離もしくは破断するまでに掛かる最大荷重を測定し、「押抜荷重」とした。なお、規格では $-10 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \pm 3^{\circ}\text{C}$ の2つの温度雰囲気下で試験することになっているが、本研究では室温(20°C)でのみ試験した。

3. 結果と考察

3.1 未延伸繊維の構造

Fig.4 に未延伸繊維の広角 X 線回折像を示す。ほぼ同一吐出量、吐出温度、巻取速度で溶融紡糸したにも関わらず、MFR が大きくなるほど全体に配向が低下していく。特に MFR11 および 15 の試料では配向した α 晶の回折が観察されるのに対し、MFR30 以上の試料では α 晶の回折は不明瞭となり、ブロードなリング状の回折が観察されるようになる。このうち、 α 晶が形成された MFR11 と形成されなかった MFR30 をブレンドして紡糸すると、MFR 11/MFR30 の質量比が 50/50、および 25/75 の試料では α 晶が形成されるのに対し、12.5/87.5 では α 晶による回折

Fig. 3 Punching test apparatus.

Fig. 4 WAXD pattern of the as-spun fibers.

はほとんど観察されない。MFR30 以上で観察されるブロードなリング状の回折は、PP を溶融状態から急冷することで発現するメゾ相[14-16]に帰属できる。メゾ相の発現は立体規則性に影響され、分子量には依存しないことが報告されている[17]。したがって、本研究で未延伸繊維のメゾ相形成に MFR 依存性が見られた原因も分子量自体の影響ではなく、紡糸時の溶融張力が影響した結果であろう。すなわち、MFR が小さい PP では、溶融粘度が大きいため紡糸線上で大きな紡糸線応力が作用して分子鎖が配向し、 α 晶の配向結晶化が優先するため、メゾ相が発現しにくいと考えられる。

3.2 延伸繊維の物性

上述の未延伸繊維を、種々の条件でレーザー加熱延伸および熱ローラー延伸した繊維を作成し、力学物性を測定した。結果を Table 1-a および b に示す。また、得られたヤング率と強度を総延伸倍率に対してプロットしたものが Fig.5 と Fig.6 である。ヤング率は総延伸倍率に対してほぼ単調に増加し、10 倍以上でほぼ飽和するようになる。MFR75 の樹脂から得られた繊維を 7.5 倍までレーザー加熱延伸後、熱ローラーでさらに 1.5 倍延伸した繊維について測定された 156 cN/dtex がヤング率の最大値である。一方強度は、総延伸倍率 8 倍付近まで増加し、それ以上では低下していくように見える。MFR11 と MFR30 の PP 樹脂を質量分率 12.5/87.5 でブレンドして紡糸した繊維を、レーザー加熱および熱ローラーで 7.8 倍まで延伸した繊維で、強度は最大 9.59 cN/dtex に達した。ただし、強度については、特に総延伸倍率 4 倍以上で、総延伸倍率のみならず、原料高分子の MFR や加熱方法、延伸の段数の影響が見られる。また、最大延伸倍率自体もこれら

Table 1-a Drawing & annealing conditions and the mechanical properties of obtained fibers.

MFR	Fraction	Laser Power	2nd Roller Temp.	Feed Speed	1st Draw Ratio	3rd Roller Temp.	2nd Draw Ratio	Total Draw Ratio	Strength	Elongation	Young's Modulus
/ g 10 min ⁻¹		/ W	/ °C	/ m min ⁻¹		/ °C			cN/dtex	%	cN/dtex
11	-	30	-	2	as-spun				1.21	4.9 × 10 ²	22.3
					2			2	2.39	1.9 × 10 ²	24.4
					3	-		3	3.57	77	40.4
									4.93	29.6	59.8
						100	-		5.53	21.5	66.7
						110		4	5.49	22.0	65.8
						120			5.81	22.6	63.5
						130			5.78	23.7	60.3
									5.89	25.3	57.4
					4		1.1	4.4	6.14	22.7	68.8
							1.15	4.6	6.49	22.3	73.4
						140	1.2	4.8	6.37	21.9	72.3
							1.25	5	6.70	20.7	80.0
							1.3	5.2	7.11	20.6	86.9
							1.35	5.4	7.23	19.5	86.2
							1.4	5.6	7.44	19.5	92.7
					2			2	2.47	1.6 × 10 ²	26.0
					3	-		3	3.68	76	40.2
							-		5.02	29.2	62.6
								4	5.80	25.4	58.5
					4	130	1.1	4.4	5.92	23.9	67.0
							1.2	4.8	6.32	21.9	76.6
							1.35	5.4	7.19	20.8	90.5
15	-	30	-	2.8	as-spun				1.28	4.5 × 10 ²	22.6
					2			2	3.28	1.2 × 10 ²	30.1
					3			3	3.67	67	31.1
					3.5	-		3.5	4.68	45	43.2
					4			4	4.83	38	44.6
					4.5		-	4.5	5.70	22.3	58.8
						100			5.14	23.0	49.3
						110			5.78	22.2	56.7
						120		4	5.55	22.8	48.7
									5.79	22.4	50.0
					4		1.2	4.8	6.75	18.7	69.6
						130	1.25	5	6.92	18.3	79.4
							1.3	5.2	7.58	17.5	78.0
							1.35	5.4	7.92	17.7	88.9
							1.36	5.4	7.97	18.7	85.6
30	-	30	-	2	as-spun				0.85	5.3 × 10 ²	12.7
					2			2	2.62	2.4 × 10 ²	24.2
					3			3	3.17	1.3 × 10 ²	28.9
					4	-		4	4.14	61	45.4
					5			5	5.06	40	63.2
							-		5.95	21.1	79.4
						100			7.54	18.9	95.4
						110		6	7.57	18.8	94.7
						120			8.02	19.7	92.6
									8.02	20.0	84.3
					6		1.1	6.6	8.63	18.2	106.1
						130	1.15	6.9	8.62	17.0	111.1
							1.2	7.2	8.70	16.7	117.4
							1.25	7.5	8.26	14.3	131.7
							1.3	7.8	8.56	14.0	138.1
					2			2	2.20	2.3 × 10 ²	25.9
					3			3	3.26	1.1 × 10 ²	35.6
					4	-		4	4.40	56	53.4
					5		-	5	5.54	19.0	78.5
					5.8			5.8	6.88	19.2	97.1
								6	7.76	17.6	103.0
					6	130	1.1	6.6	8.20	16.0	114.2
							1.2	7.2	8.49	14.6	130.1

Table 1-b Drawing & annealing conditions and the mechanical properties of obtained fibers.

MFR	Fraction	Laser Power	2nd Roller Temp.	Feed Speed	1st Draw Ratio	3rd Roller Temp.	2nd Draw Ratio	Total Draw Ratio	Strength	Elongation	Young's Modulus					
/ g 10 min ⁻¹		/ W	/ °C	/ m min ⁻¹		/ °C			cN/dtex	%	cN/dtex					
60	-	30	-	as-spun					0.84	5.6 × 10 ²	9.7					
				3	2	-	-	2.0	1.94	2.5 × 10 ²	19.5					
					3			3.0	3.00	1.3 × 10 ²	28.9					
					4			4.0	4.14	76	52.1					
					5			5.0	4.99	30	63.6					
					6			6.0	6.67	21.2	98.0					
				1.5	6.5	130	1.1	6.5	7.52	18.2	98.1					
								8.14	19.9	88.3						
								8.59	17.6	110.1						
								1.2	7.8	8.76	15.7	129.7				
								1.3	8.5	9.04	14.2	136.3				
								1.4	9.1	8.21	11.0	145.2				
								1.5	9.8	7.75	9.6	156.2				
				as-spun					0.71	6.8 × 10 ²	9.8					
				3	2	-	-	2.0	1.48	2.4 × 10 ²	24.6					
					3			3.0	2.67	1.6 × 10 ²	28.3					
					4			4.0	3.47	1.0 × 10 ²	43.1					
					5			5.0	4.38	55	61.0					
					6			6.0	5.30	34	101.5					
75	-	30	-	1.5	7	130	1.1	7.0	6.68	20.1	87.5					
								7.5	7.46	18.3	112.3					
								8.55	19.0	98.3						
								8.3	8.36	15.9	113.8					
								1.2	9.0	9.06	15.3	134.1				
				6.5	130	1.2	1.3	9.8	8.87	12.5	150.4					
							1.4	10.5	7.37	9.0	155.8					
							1.5	11.3	6.54	7.0	156.0					
							-	85	2	6.5	130	1.1	2.0	1.74	3.0 × 10 ²	21.6
													3.0	2.77	1.7 × 10 ²	33.2
4.0	3.49	82	49.1													
5.0	4.11	45	63.4													
6.0	5.05	15.7	84.4													
-	85	2	6.5	130	1.1	6.5	5.84	16.9	81.2							
						7.37	20.8	78.4								
						7.2	7.55	17.7	90.9							
						1.2	7.8	7.76	16.0	105.4						
						1.3	8.5	8.16	14.2	118.0						
-	85	2	6.5	130	1.4	9.1	7.81	12.4	131.6							
						1.5	9.8	7.04	10.5	134.3						

の要因の影響を受ける。このため、以下では特に各延伸条件での最大延伸倍率と最大強度に注目して、これらの要因の影響について考察する。

まず、加熱方法の影響に注目する。MFR11, MFR30, MFR75 についてレーザー加熱延伸と熱ローラー延伸の比較をおこなった。Table1 より、同 MFR, 同延伸倍率である試料のヤング率、強度をそれぞれ比較すると、加熱方法による違いはほとんど認められないが、伸度はレーザー加熱延伸した試料の方が大きくなる傾向がみられる。それに伴い、最大延伸倍率もレーザー加熱延伸した繊維の方が熱ローラー延伸したものより高くなり、この結果、最大強度、ヤング率についてもレーザー加熱延伸した繊維の方が高くなった。強度が同程度で伸度が増加することは、靱性の向上を意味する。このレーザー加熱延伸による靱性向上は、ポリエステル繊維についても報

告されている[2-3]。靱性が向上する原因は、レーザー照射により繊維断面がより均一に加熱されるためと考えられ、繊維断面内での構造斑が小さいため、引張り試験時に応力集中を起こしにくく、結果として高伸度まで破断しなくなったのだと理解している。

また、レーザー延伸では熱ローラー延伸よりも延伸温度の制約が小さい。このことも、高倍率まで安定な延伸を可能にし、結果として延伸繊維の物性向上に寄与しているものと考えている。本研究では熱ローラーの設定温度は、繊維を熱ローラーに巻きつけ可能な最高温度に設定している。すなわち、熱ローラー延伸では繊維と熱ローラー間の摩擦によって速度を固定しているため、熱ローラー温度が高すぎると、熱ローラーへの繊維の融着や、延伸張力が小さすぎることによる繊維の熱ローラーからの外れなどが生じやすくなる。この制約は MFR が大きい

Table 1-c Drawing & annealing conditions and the mechanical properties of obtained fibers.

MFR	Fraction	Laser Power	2nd Roller Temp.	Feed Speed	1st Draw Ratio	3rd Roller Temp.	2nd Draw Ratio	Total Draw Ratio	Strength	Elongation	Young's Modulus				
/ g 10 min ⁻¹		/ W	/ °C	/ m min ⁻¹		/ °C			cN/dtex	%	cN/dtex				
12.5/87.5	30	-	2	as-spun					0.90	6.4 × 10 ²	15.0				
				130	2	2	1.98	2.9 × 10 ²	22.3						
					3	3	3.06	1.5 × 10 ²	35.0						
					4	-	-	4	4.00	78	46.9				
					5	5	4.77	55	67.9						
					6	6	6.01	35	90.9						
						7.35	22.8	76.7							
						1.1	6.6	7.05	20.9	81.6					
						1.2	7.2	8.78	18.6	110.6					
						1.3	7.8	9.59	17.8	123.6					
					1.4	8.4	8.75	16.3	119.7						
					1.5	9	8.86	13.3	138.1						
					11/30	as-spun					0.98	6.7 × 10 ²	17.2		
				25/75		30	-	2	2	2	1.79	2.7 × 10 ²	19.5		
									3	3	2.91	1.6 × 10 ²	32.4		
									4	-	-	4	3.86	81	43.6
									5	5	4.80	60	60.6		
									6	5.72	32	86.0			
7.32	22.7	77.3													
1.1	6.6	7.28	20.9							88.4					
1.2	7.2	8.70	19.4							107.4					
1.3	7.8	8.92	18.2							116.8					
1.4	8.4	8.52	16.9						116.1						
1.5	9	8.96	14.7						137.3						
50/50	30	-	2		as-spun					1.00	6.5 × 10 ²	20.2			
				130	2	2	2.15	2.7 × 10 ²	25.3						
					3	3	3.34	1.5 × 10 ²	34.6						
					4	-	-	4	4.00	75	45.7				
					5	5	5.38	22.8	63.9						
						6.26	22.9	76.2							
						1.1	5.5	6.32	20.4	67.4					
						1.2	6	6.85	18.9	76.5					
						1.3	6.5	7.73	18.9	91.6					

ほど顕著であり、ローラーの設定温度をかなり低めにする必要がでてくる。一方、非接触で延伸できるレーザー加熱延伸ではこのような制約は存在しないため、より高温でも安定して延伸できる。特に MFR75 でレーザー加熱延伸の方が熱ローラー延伸と比較して顕著に高倍率に延伸できるのは、この効果が大きいためであろう。

次に MFR の影響に注目する。未延伸繊維で α 晶が形成されている MFR11 および 15 の最大延伸倍率は約 5.4 倍であったのに対し、メゾ相が形成されている MFR30 以上では MFR が上昇するに伴い最大延伸倍率が増加し、MFR 30 で 7.8 倍、MFR75 で 11.3 倍に達した。また、最大強度は MFR15 以下では 8.0 cN/dtex 以下であるのに対し、MFR 30 以上では 9.0 cN/dtex 以上になった。ただし、同じ延伸倍率で比較すると、MFR が低いほうが高強度になる。例えば、延伸倍率 4 倍では、MFR が 11、15、30、60、75 と増加するのにしたがい、強度は 4.93 cN/dtex、4.83 cN/dtex、

4.14 cN/dtex、4.14 cN/dtex、3.47 cN/dtex と減少する。すなわち、同じ延伸倍率では比較すると低 MFR のほうが高強度だが、最大延伸倍率が小さくなるため、最大強度は高 MFR の方が高くなる。

Fig. 7 に MFR11 と MFR30 のレーザー延伸繊維について測定した DSC 曲線を示す。延伸倍率の増加と熱処理温度の上昇に伴って配向結晶化が進み、いずれも融点は上昇する。MFR30 では、2 倍延伸試料の融点 170°C に対し、6 倍延伸後 160°C 熱処理試料の融点は 193°C。一方 MFR11 では、2 倍延伸試料の 174°C に対し、4 倍延伸後 140°C 熱処理試料は 182°C である。ただし MFR11 では、熱処理により 195°C 付近に肩が生じる。これは MFR30 を高倍率延伸・熱処理した場合に現れるピークと本質的に等しく、延伸により配向結晶化して形成された α 型結晶に由来するピークであろう。一方 MFR11 では、延伸前から α 型結晶が存在しているため、延伸後の繊維にも延伸前から存

Fig. 5 Young's Modulus of as-spun and drawn fibers. Open and closed marks show the as-spun and hot roller drawn fibers, respectively. The symbol shapes indicate the MFR ; (□) 11, (○) 15, (△) 30, (▽) 60, and (◇) 75. And the cross marks are the data for MFR11/30 blend fibers whose fractions are (⊕) 50/50, (⊙) 25/75, and (⊕) 12.5/87.5.

Fig. 6 Strength of fibers.
(see Fig.5 for a description of the symbols)

在していた α 型結晶が回転・再構成を経て残存している可能性が高い。低温側の融解ピークは、こうして形成された α 型結晶に対応しているのではなかろうか。

いずれにしても、低延伸倍率ではMFR30の方が低い融点を示すことは確かであり、また特に延伸倍率3倍と4倍の間で融点が大きく上昇していることから、この倍率付近で紡糸時に形成されたメゾ相から α 型結晶への相転移が進行すると考えている。MFR30で作製された繊維の方がMFR11繊維よりも延伸性が向上する原因として、このメゾ相の存在が挙げられる。すなわち、延伸によってメゾ相は破壊・再構成されやすいのに対し、 α 晶は安定で破壊されにくいから、前者の繊維は均一延伸されやすく、後者の延伸性は低下するのではなかろうか。

近年、異なる分子量や立体規則性の樹脂をブレンドすることによって、PP繊維の高性能化や可紡性の向上を図る特許や研究が報告されている[18-19]。本研究では、高分子量成分の添加により、延伸性を確保しつつ分子鎖の配向性を高め、高強度PP繊維が製造できるかどうかを検

Fig. 7 DSC curves for the drawn PP fiber . (a)MFR11, (b) MFR30.

証した。すなわち、未延伸状態で明瞭な α 晶を形成せず、しかもMFRが低いMFR30をベース樹脂にすることで延伸性を確保しつつ、高分子量成分であるMFR11をブレンドすることにより、繊維の高強度化を図った。MFR11/MFR30ブレンドの比率は50/50、25/75、12.5/87.5の3種類であり、いずれについても熔融紡糸により未延伸繊維を作製し、レーザー加熱延伸を行った。Table 1-cに延伸条件および物性を示す。この結果、Fig.4の広角X線回折像で示すようにMFR11/MFR30=12.5/87.5のブレンド比率で熔融紡糸することにより、メゾ相のみが発現する未延伸繊維が得られた。この未延伸繊維は最大9.0倍までレーザー加熱延伸が可能であり、得られた繊維の強度は最大9.59cN/dtexに達した。この値は本研究で得られた繊維中最大である。ところで、4倍までレーザー加熱延伸した後の強度を比較すると、MFR11/MFR30=12.5/87.5で作製した繊維を延伸したものは、MFR11およびMFR30それぞれを単独で紡糸・延伸して得た繊維よりも低い。一方で、MFR11/MFR30=12.5/87.5ブレンド紡糸繊維の最大総延伸倍率である9.0倍は、MFR11未延伸繊維の5.6倍はもちろん、MFR30未延伸繊維の7.8倍よりも大きい。したがって、延伸性向上が強度向上に結び付いたことになる。郡らは、種々の立体規則性、分子量をもつPP成分をブレンドし、その紡糸性、構造、力学的性質を報告している[19]。彼らの報告では、ブレンドにより単成分のみの紡糸と比べて結晶化が抑制されるため、可紡性が向上するとしてい

る。本研究でも、特にMFR30単独よりもMFR11/MFR30=12.5/87.5の方が総延伸倍率を大きくできる原因として、ブレンドによる配向結晶化阻害の影響が考えられる。すなわちMFR11成分のブレンドによってメゾ相から α 晶への転移が阻害され、高倍率まで α 晶が発現しなくなるため、延伸性が向上したのだろう。この原因としては、わずかに混入されたMFR11の高分子量分子鎖に応力が集中し、主にMFR30成分分子からなるメゾ相に作用する応力が低下した可能性を考えることができる。いずれにしても、適切なMFRの調整やブレンドにより延伸性が向上し、高強度の繊維を作製できることが確かめられた。

3.3 コンクリートはく落防止用繊維シートとしての性能評価

コンクリートはく落防止工法とは、トンネル内や橋脚部分の表層コンクリートが剥離・落下するのを未然に防ぐことを目的として、劣化しているコンクリートのひび割れ部分に樹脂を注入して補修した後、その上に繊維シートを樹脂で貼り付けて補修する工法である。本研究では、試作したPP繊維をコンクリートはく落防止用繊維シートに用いることを想定し、製織後に押抜き試験を行うことにより性能を評価した。

まず、最大強度を達成したPP繊維試料を緯糸として用いて製織をおこなった。織組織には、Table2に示したように、メッシュ状となる模紗織と撚織を採用した。この組織を選択した理由は、目付の軽量化、およびコンクリートに接着する際に樹脂が良好に含浸するためである。両組織ともメッシュサイズが約5mm×5mmになるように織密度を決定した。Table2には経方向および緯方向に対する破断強力と伸度も示した。

押し抜き試験の際の接着剤には、一般的にはく落防止工法に使用されているエポキシ樹脂とアクリル樹脂を用いた。試験結果をTable3に示す。コンクリートはく落防止について独自の基準を設けているNEXCOの「構造物施工管理要領」[20]にある「はく落防止の要求性能」によれば、押し抜き荷重1.5kN以上を要求している。本研究では、模紗織でアクリル樹脂を用いた場合のみ、この基準に達した。しかしながら、市販の一般的なはく落防止繊維シートの押し抜き試験結果は約2kN程度であり、い

Table 3 Punching load of fabrics.

Weave	Adhesives	Punching Load / kN
Mock Leno Weave	Acrylic Resin	1.5
	Epoxy Resin	1.3
Leno Weave	Acrylic Resin	0.8
	Epoxy Resin	0.6

ずれもこれより劣っている。

この原因を検証する為、Fig.8に押し抜き試験時に試料が破壊する様子の概略を示す。押し抜き試験により、最初にコンクリート溝の残存部が破壊され、そのまま押し抜いていくと最終的に繊維シートが破断する。この過程で、Fig.8(2)に示すように繊維シートが樹脂から剥離するケースと、Fig.8(3)に示すようにコンクリート表面が破壊することで繊維シートが樹脂ごと剥離するケースに分けられる。本研究では、アクリル樹脂を用いた場合がFig.8(2)、エポキシ樹脂を用いた場合がFig.8(3)であった。この結果は、Fig.8(2)の場合は繊維と樹脂間の接着力が不足しているのに対し、Fig.8(3)の場合は繊維樹脂間および樹脂コンクリート間の接着力が十分で、コンクリート表面の強度以上となっていることを意味している様に思う。しかるに、得られた押し抜き強度はエポキシ樹脂を用いた場合よりもアクリル樹脂を用いた場合の方が大きい。このような逆転現象が生じる原因として、試験開始直後に破壊するコンクリートコアのエッジ部分が鋭利な形状をとり、繊維を切断するため、むしろコンクリート面から剥離した方がエッジ部分による切断を避けられるのではないかと考えている。さらに、市販の繊維シートは典型的には平織を採用しているのに対し、本研究では接着樹脂の含浸を良くする目的で織り密度の小さいメッシュ状の模紗織および撚織を採用したため、切裂き強度が相対的に低くなり、結果として市販の繊維シートより押し抜き荷重も低下したと考えている。

このように、押し抜き荷重は樹脂の接着力や繊維シートの引張強度だけでなく、繊維のせん断、曲げ、圧縮を伴う繊維シートの切裂き強度などの物性、さらには上記の様なコンクリートや接着樹脂の破断形態にも影響されたいへん複雑な物性である。今後、繊維シートの接着試験はもとより、曲げ試験、圧縮試験に加え、切裂き強度試験などと組み合わせることで、繊維シートの最適な設計手法確立が求められる。

4. 結 言

PP繊維の高性能化を図るため、種々のMFRを持つPP樹脂を溶融紡糸し、レーザー加熱延伸およびローラーによる再延伸をおこなった。溶融紡糸後の繊維では、MFR15

Table 2 Shape and mechanical properties of fabric.

Weave	Photograph of the Fabric	Breaking Force	Strain
Mock Leno Weave		Warp: 8.5 kN/m Weft: 16.0 kN/m	Warp: 25.7% Weft: 26.7%
Leno Weave		Warp: 5.1 kN/m Weft: 6.2 kN/m	Warp: 24.0% Weft: 32.5%

Fig. 8 Schematic diagram of sample breaking during punching test. (1) Initial state of the specimen. (2) Case of fabric-peeling from the resin. (3) Case of concrete surface breaking.

以下では配向した α 晶が形成されたが、MFR30以上では α 晶は形成されなかった。MFR11とMFR30のPP樹脂を質量分率12.5/87.5でブレンドして溶融紡糸することにより、最大9.0倍まで延伸可能な繊維が得られ、この繊維をレーザー加熱延伸・二段延伸することで、強度は最大9.59cN/dtexに達した。また、ヤング率の最大値(156cN/dtex)は、MFR75の樹脂から得られた繊維をレーザー加熱延伸・二段延伸することで得られた。最大強度を示した繊維を製織し、コンクリート剥落防止用繊維シート用途を想定して押し抜き試験を行なったところ、模紗織で接着剤にアクリル樹脂を用いた場合の押し抜き荷重1.5kNが最大であった。繊維強度は向上していることから、押し抜き性能にはまだ向上の余地がある。

謝 辞

本研究において、繊維シートを製織して頂いた青木織布(株)青木崇浩氏、押し抜き試験をして頂いた真柄建設(株)上田信二氏、土木技術情報ならびにアドバイスを頂いた(株)国土開発センター笹谷輝彦氏、中部地質(株)筒井弘之氏に感謝いたします。本研究の一部は(株)繊維リソースいしかわ「平成16年度繊維ニューフロンティア進出支援事業」の成果を含む。

1. T. Ikaga, A. Kobayashi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, H. Urakawa, K. Kajiwar, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 8 (2008).
2. T. Ikaga, A. Kobayashi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 16 (2008).
3. W. Okumura, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **41**, 2322 (2003).
4. A. Suzuki, N. Mochizuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2775 (2001).
5. A. J. Uddin, Y. Mashima, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh and M. Nagura, A. Sakamoto, R. Kuroda., *J. Polym. Sci. : Part B Polym. Phys.*, **44**, 398 (2006).
6. M. Endoh, H. Hasebe, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, *17th Polymer material forum proceeding*, 88 (2008).
7. K. Nakata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, Y. Funatsu, T. Kikutani, *Sen'i Gakkaishi*, **60**, 352 (2004).
8. Y. Ohkoshi, J. Watanabe, W. Okumura, Y. Gotoh and M. Nagura, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 182 (2002).
9. A. Suzuki, N. Mochizuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3279 (2003).
10. W. Okumura, T. Yamaguchi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh and M. Nagura, *Int. Polym. Proc.*, **17**, 124 (2002).
11. W. Okumura, T. Kanegae, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh and M. Nagura, *Int. Polym. Proc.*, **18**, 46 (2003).
12. T. Yamaguchi, K. Komoriyama, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, N. Terasawa, M. Nagura, K. Kajiwar., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **43**, 1090 (2005).
13. "NEXCO's standard testing method JHS424-2004", Nippon expressway research institute Co. Ltd. Ed.
14. G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini, *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, **26**, 14 (1959).
15. C. A. Boye, M.T. Watson Jr., H. W. Patton, *J. Polym. Sci.*, **39**, 534 (1959).
16. H. W. Wyckoff, *J. Polym. Sci.*, **62**, 83 (1962).
17. K. Nishida, *39th Sen'i Gakkai Summer Seminar Proceeding*, 89 (2008).
18. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Hei11-269717.
19. Y. Kohri, W. Takarada, H. Itoh, T. Takebe, Y. Minami, T. Kanai, T. Kikutani, *J. Jap. Soc. Polym. Proc.*, **20**, 11, 831 (2008).
20. "NEXCO's guideline of construction control for structures", Nippon expressway research institute Co. Ltd. Ed., 2-284 (2009).