高弾性率タイプ PBO 繊維の引張強度に及ぼす紫外線照射の影響*

堀川 教世^{*1}, 野村 幸弘^{*2}, 北河 享^{*2}, 春山 義夫^{*1}
境田 彰芳^{*3}, 今道 高志^{*4}, 上野 明^{*5}Effect of UV Light Irradiation on Tensile Strength of High Modulus Type Poly-*p*-Phenylene Benzobisoxazole (PBO) FiberNoriyo HORIKAWA ^{*1}, Yukihiro NOMURA, Tooru KITAGAWA, Yoshio HARUYAMA,
Akiyoshi SAKAIDA, Takashi IMAMICHI and Akira UENO^{*1} Toyama Prefectural Univ. Dept. of Mechanical Systems Engineering
Kurokawa 5180, Imizu-shi, Toyama, 939-0398 Japan

The effects of low-intensity UV light irradiation on tensile strength of high-modulus (HM) type poly-*p*-phenylene benzobisoxazole (PBO) fiber improved tensile modulus by heat-treatment were investigated in a monofilament tensile test. Irradiation time was set to 0 h, 1 h, 10 h, 100 h and 1,000 h, while radiance were arranged to become 2, 4 and 8 W/m². Standard modulus (As spun: AS) type PBO fiber that authors reported its properties before was employed as standard specimen. It was found that the tensile strength distribution of UV irradiated HM type fiber could be approximated to a normal distribution. The relation between tensile strength and radiation time depend on the degree of radiance. However, the relation between tensile strength and radiation dosage was independent of the degree of radiance, and the radiation dosage was most suitable parameter to describe the tensile strength at the different radiance. The tensile strength of HM type fiber was higher than that of AS type fiber over all radiation dosage. It was found by AFM observation that amount of the surface roughness on the UV irradiated HM type fiber with increasing the radiation dosage was smaller than that of the UV irradiated AS fiber. The reason for that poor crystallite orientation region in HM fiber was less than that in AS fiber and an increase in roughness causes autoxidation occur predominantly in the poor crystallite orientation region. Thus the decrease in tensile strength of fibers under UV light irradiation was attributable to not only cutting an internal molecule by the exposure to UV radiation but also the roughness on the surface of the fiber. Effect of roughness on the tensile strength of the UV irradiated HM type fiber was smaller than that of AS type fiber. However, the effect of roughness on the tensile strength of both fibers was not very large.

Key Words : High Polymer Materials, PBO Fiber, UV Light Irradiation, Tensile Properties, Surface Roughness

1. 緒 言

PBO (Poly-*p*-Phenylene Benzobisoxazole) 繊維はポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールを液晶紡糸して作られた繊維であり非常に高い弾性率と強度を有している⁽¹⁾⁽²⁾. また, 耐熱性, 耐炎性においても他の有機繊維を凌ぐ特性を有しており, 今後, 従来の繊維材料に代わるものとして期待されている⁽³⁾⁽⁴⁾. PBO 繊維の優れた機械的特性は, 図 1 に示す剛直で直線性の高い分子鎖が結晶状態で繊維軸方向に高配向した構造によるものであるが,

* 原稿受付 2011 年 11 月 30 日

^{*1} 正員, 富山県立大学工学部機械システム工学科 (〒939-0398 富山県射水市黒河 5180)^{*2} 東洋紡績(株)総合研究所 (〒520-0292 滋賀県大津市堅田)^{*3} 正員, 明石工業高等専門学校 (〒674-8501 兵庫県明石市魚住町)^{*4} 正員, 滋賀県商工観光労働部 (〒520-8577 滋賀県大津市京町)^{*5} 正員, 立命館大学理工学部マイクロ機械システム工学科 (〒525-8577 滋賀県草津市野路町)

E-mail: horikawa@pu-toyama.ac.jp

完全な結晶状態ではなく、分子末端や結晶部分に取り込まれなかった分子が形成する秩序度の低い部分（非晶部）が存在する⁽⁵⁾。こうした非晶部は剛性が低く、繊維全体の引張弾性率の低下要因や強度低下を招く応力集中源になるため、現在では繊維の機械的特性の向上に向けて、紡糸や熱処理条件を変えることで非晶部を少なくし結晶化度の高い繊維を開発する研究^{(5),(6)}が行われている。ところで、高分子材料では紫外線に長時間曝されると強度低下を生じることが知られている。分子構造や密度、原子間の結合力等により例外もあるが、結晶性の高分子材料の多くは、光や紫外線が透過しにくく、紫外線の吸収による分子鎖の切断により材料が脆くなるため耐光性は低い。非晶性の高分子材料では、光や紫外線を透過し易いため透明なものが多く、結晶性の高分子材料に比べて耐光性は高い傾向にある。PBO 繊維は結晶性の高分子であるため耐光性は低く、従来から紫外線照射により強度低下を起こすことが報告されている^{(7),(8)}。また、可視光照射においても強度低下を起こすことが報告されている^{(3),(4),(9)}。今後、機械的特性の向上のために PBO 繊維の結晶化度は上昇するものと予想されるが、紫外線の影響を受ける領域は結晶部分と非晶部分であり、上述のような結晶性、非結晶性といったマクロスケールでの区別による耐光性の傾向をミクロスケールでの結晶部分と非晶部分にそのまま適用できるとは限らず調査する必要がある。また、PBO 繊維の結晶化度を上げることが耐光性に悪影響を及ぼす場合には、今後の繊維の用途拡大への障壁となる可能性があり、現在の繊維性能向上の手法に対する方向性を考える上でも、結晶化度を上げることが耐光性にどのような影響を与えるかについて調べることは重要である。

こうしたことから、著者らは、現在までに、結晶化度の異なる 2 種類の商用 PBO 繊維のうち通常タイプの PBO 繊維について、放射照度の異なる紫外線を照射した繊維の引張試験を行い、紫外線照射を受けた PBO 繊維の引張強度の分布は正規分布で近似でき、強度のばらつきを示す変動係数は紫外線照射時間 1000 h で高い値を示すことを報告した⁽¹⁰⁾。また、引張強度は照射時間に対しては放射照度依存性を示すが、放射露光量に対しては放射照度に関係なく一義的に統制できることを明らかにした⁽¹⁰⁾。

本論文では、もう一つのタイプで通常タイプよりも内部分子の配向度と結晶化度を高めた高弾性率タイプの PBO 繊維に着目し、上述の通常タイプの PBO 繊維の報告⁽¹⁰⁾と同様に、引張強度に及ぼす紫外線照射の影響を明らかにすることを試みた。実験では 3 条件の放射照度で紫外線を繊維に照射し、引張強度と放射照度および照射時間の関係について調べた。また、著者らが既に報告した通常タイプの PBO 繊維の結果⁽¹⁰⁾と比較を行い、紫外線照射による繊維の強度低下と内部分子の結晶化度および表面粗さとの関連について検討を行った。

Fig. 1 Chemical structure of the PBO fiber

Table 1 Mechanical properties of PBO fibers

PBO Fiber	Tensile Elastic Modulus, GPa	Tensile Strength, GPa	Filament Decitex	Density, g/cm ³
HM type fiber	270	5.8	1.7	1.56
AS type fiber	180	5.8	1.7	1.54

Fig. 2 Surfaces and cross sectional areas of two types of PBO fiber

2. 供試材料

実験には商用の高弾性率タイプのPBO繊維（東洋紡績製，ザイロン[®] HM）を使用した．比較材は通常タイプのPBO繊維（東洋紡績製，ザイロン[®] AS）とした．両繊維とも繊維束（約300本）の状態で供給されている．通常タイプのPBO繊維はポリリン酸を溶媒として，ジアミノレゾルシテールとテレフタル酸を重合し，乾湿式紡糸により製造されたものであり，高弾性率タイプのPBO繊維は引張弾性率を上げるために通常タイプのPBO繊維の製造工程において600℃以上の緊張下で後熱処理を行い製造される．本論文ではこれ以降，高弾性率タイプのPBO繊維をHM繊維（high modulus fiber），通常タイプのPBO繊維を比較材としてAS繊維（as spun fiber）と略記する．表1にPBO繊維の機械的特性に関するカタログデータ⁽⁹⁾を示す．HM繊維の引張弾性率はAS繊維の1.5倍であり，非常に高いことが分かる．図2（a），（b）にPBO繊維の側面と断面のSEM写真を示す．図より，繊維の側面は比較的滑らかであり，断面形状は中実でほぼ円であることが分かる．

ここでHM繊維とAS繊維の違いについて簡単に述べておく．HM繊維とAS繊維の結晶の配向度の違いは，著者らの一人が報告⁽¹¹⁾しており，広角X線散乱法（WAXS）により測定したヘルマンの配向度はHM繊維が0.99以上，AS繊維が0.95以上である．両繊維の値は共に1に近いことから結晶部分の分子はほぼ繊維軸方向に配向しており，両繊維の配向度の差は小さい．内部構造は後に詳細を示すが，HM繊維とAS繊維はともにスキン層とフィブリル化したコア部からなっており構造的な差異は無い．しかしながら，結晶サイズは異なっており，HM繊維の結晶サイズはAS繊維よりも繊維方向と直径方向に対して2倍程度大きくなっている^{(11),(12)}．結晶化度については，繊維の非晶部分の微細構造を直接観察し繊維全体の結晶化度として定量化する方法は十分には確立されておらず⁽¹³⁾，正確な値は不明であるが，著者らの一人⁽⁵⁾がラマン散乱法を用いて結晶相と非晶相からなる力学変形機構の解析を行っており，結晶相と非晶相の割合を求めている．それによるとHM繊維では結晶相：非晶相は0.86：0.14，AS繊維では0.74：0.26であり，結晶相と非晶相をそれぞれ結晶部分と非晶部分とに見なした場合，HM繊維の非晶部分はAS繊維の0.54倍である．非晶部分は結晶部分よりも繊維軸方向の剛性は低いことから，表1に見られるHM繊維の高い引張弾性率は非晶部分の減少によるものと考えられている⁽⁵⁾．

3. 紫外線照射方法

PBO繊維の紫外線照射に関する他の研究報告では，強度低下を調べる際の紫外線の強度（放射照度）は，実用性を重視して太陽光かそれに近いレベルに設定されている．この条件で得られた繊維強度のデータは，実際の使用条件下に近い実用性のある基礎データと言えるが，比較的短時間で強度低下を起こしているため，破壊過程も含めて明らかにしようとする場合には劣化が急速に進行するため不向きである．そのため，本論文では，紫外線照射による繊維の劣化速度を緩やかにするため比較的強度の低い紫外線で実験を行った．

Fig. 3 Photograph inside UV irradiation apparatus

Fig. 4 Spectral irradiance distribution of UV irradiation apparatus

PBO 繊維への紫外線照射にはランプ型照射装置 (SUV-6, AS ONE 製) を使用した。図 3 に内部の様子を示す。ランプは長さ 190mm, 直径 15mm の放電管であり, 出力は 6W である。図 4 に紫外線ランプの分光分布を示す。縦軸はランプの光を分光光度計で波長を走査しながら放射照度を測定し, 測定した波長範囲での放射照度の最大値を 100%として表示したものである。○, △, ●はそれぞれ, ランプの出力特性, フィルター特性, フィルターを組み込んだランプの出力特性を示している。なお○と●の最大値が約 70%となっているのは 450nm 以上の波長で最大値を示すためである。図より, 紫外線ランプの波長は約 300~400 nm の範囲であり, ランプに取り付けられたフィルターによって繊維に照射される紫外線の波長は 365 nm 付近に制限されていることが分かる。これは UV-B (長波長紫外線) に相当し, 地表に到達する紫外線の多くはこの波長の紫外線である。紫外線の強さを示す放射照度は紫外線が出るフィルター面から繊維までの距離 (50~150mm) によって調節し, 放射照度の測定には紫外線強度計 (UV-340, CUSTOM 製) を用いた。なお, 紫外線ランプの経時劣化による放射照度の低下を考えて, 繊維への紫外線照射の際は, 照射前と照射後で放射照度を測定した。短時間照射 (1h, 10h) では, 照射前後の放射照度の差が±5%以内に収まっていることを確認した。長時間照射 (100h, 1000h) では, おおよそ 24h の間隔で放射照度を測定し, 照射開始時の放射照度に対して差が±5%以内に収まるように照射距離の調整やランプの交換を行った。また, ランプ型照射装置内の放射照度はフィルター面から繊維までの距離が同じでも繊維を置く場所によって異なる。そこで繊維を置く場所を決めるために, 25mm×65mm の範囲で装置内の放射照度の分布を調べた。図 5 に装置内の放射照度の分布を示す。図中の中央の●はランプ中央の直下を示しており, 放射照度は 8 W/m²である。また, ●に対して前後左右 5mm 間隔で区切った各マス内の数字はその場所での放射照度を示している。図中の灰色は●での放射照度 (8 W/m²) に対して±5%以上の差がある場所であり, この結果から, 紫外線を照射する際に繊維を置く場所はランプ直下を図心として太線で示す長方形 (15mm×45mm) の内側

Fig. 5 Distribution of radiance inside UV irradiation apparatus

Fig. 6 Photograph of fiber bundle was spread

Fig. 7 Single fiber testing tab for tensile tests

とした。

放射照度は前述の理由により比較的強度の低い 2, 4, 8 W/m² の 3 条件とし、紫外線照射時間は 0, 1, 10, 100, 1000 h の 5 条件とした。なお、放射照度 4, 8 W/m² の 1000 h については、繊維強度の低下が大きいと予想されるため実験は行わなかった。繊維への紫外線の照射は繊維束の状態で行ったが、個々の繊維にできるだけ均一に紫外線が当たるようにするために図 6 に示すように繊維束を解いて薄く広げた状態で行った。さらに、薄く広げた繊維束の表面と裏面に当たる紫外線量を等しくするために、照射時間の 1/2 の経過後に繊維束を裏返した。なお、繊維束は約 300 本の単繊維からなっており、薄く広げても繊維の重なりは完全には解消されないため部分的に陰になる繊維が存在する。紫外線照射時間の半分で繊維の束を裏返すことや、空気中での紫外線の散乱、繊維を置いたケース（図 3 中の円形のケース）の表面での紫外線の反射もあるため、繊維表面の陰の部分とそうでない部分との劣化の差は小さいと考えられるが、厳密に 1 本ずつ正確に照射しているわけではないので、本論文での結果は、紫外線の照射むらの影響も含んだものであることを付け加えておく。

4. 実験方法

4・1 単繊維引張試験

繊維の強度試験法としては、単繊維を対象とするフィラメント法と樹脂で固めた繊維束を対象とするストランド法が主に用いられるが、本論文では繊維自体の特性のばらつきを含めた評価⁽¹⁴⁾が重要であるとの考えから、フィラメント法で強度試験を行った。図 7 に単繊維の引張試験に使用した試験片形状を示す。単繊維は非常に細いため、中央を切り抜いた紙製のタブを準備した。繊維束から取り出した単繊維はこのタブの中央にエポキシ系接着剤で固定した。繊維長さ方向の紫外線の照射むらの影響を小さくするために、ゲージ長さは 12.5 mm とした。試験片の作製作業は紫外線を遮断した部屋で行い、作製後は接着剤が完全に硬化するまで暗室で約 1 週間保管した。

単繊維の引張試験には小型卓上引張試験機（EZ-TEST, 島津製作所製）を使用した。繊維への引張負荷は繊維を張り付けた紙製のタブを装置に取り付け、タブの両側をはさみで切断した後行った。引張速度は 0.5 mm/min とした。荷重は容量 5 N のロードセルにより検出し、荷重とクロスヘッド変位を引張負荷中に連続して計測した。各条件での試験片の本数は、強度のばらつきを考慮して 40 本とした。繊維の直径は個々の繊維に対して SEM 写真から求め、引張強度は個々の繊維の直径を使って計算した。SEM による直径測定と破壊様相の観察は SEM の電子線照射による繊維の熱的な損傷や変形を避けるため、引張試験後に行った。なお、繊維の破断がゲージ間内ではなく接着部で起こった試験片はデータとして採用しなかった。

4・2 SEM および AFM 観察

上述の直径測定、繊維側面および破断面の観察には電界放射走査型電子顕微鏡（FE-SEM : S4000, 日立製作所製）を使用した。観察の際は繊維に白金蒸着を行うとともに、印加電圧は 5 kV で行った。

ナノオーダーの繊維表面の観察には走査型原子間力顕微鏡（AFM : Nano Scope IIIa マルチモード SPM ユニット, Digital Instruments 製）を使用した。探針の接触圧による繊維表面の変形を小さくするため、観察はタッピングモードで行った。なお、AFM による表面観察は極めて微小な領域の情報であるため、繊維や測定場所に違いがあると、紫外線の照射によって繊維表面がどのように変化するかについて調べることができない。そのため、AFM 観察では一本の繊維に段階的に紫外線照射を行い、表面様相を調べた。まず、試料台に繊維を一本固定し、未照射の状態では AFM 観察を行った後、装置から試料台を取り外して紫外線の照射を行い所定の照射時間に達したら、再度、装置に試料台を取り付け、AFM 観察を行う操作を繰り返した。測定場所については、試料台の取り外しの際、繊維長さ方向に 0.5 mm 程度のズレが生じるが、AFM 像はさほど変わらないことを確認している。

5. 実験結果および考察

5・1 引張強度に及ぼす照射時間の影響

図 8, 9 にそれぞれ紫外線照射を受けた HM 繊維と AS 繊維⁽¹⁰⁾の引張強度を正規確率紙上にプロットしたものを

Fig. 8 Normal plots of tensile strength for HM fiber on each condition

Fig. 9 Normal plots of tensile strength for AS fiber on each condition⁽¹⁰⁾

示す。各図の (a), (b) および (c) はそれぞれ放射照度 2, 4, 8 W/m² の結果である。図 8 より, HM 繊維の引張強度は各放射照度において照射時間に関係なくほぼ直線で近似でき, 正規分布に従うことが分かる。この結果は図 9 に示すように AS 繊維の結果とほぼ同様の傾向を示した。著者らは, 以前に PBO 繊維の引張強度の確率分布に対してワイブル分布が適用できることを報告^{(15)~(18)}しているが, 本論文の結果から, PBO 繊維の引張強度は正規分布でも近似できることが分かった。正規分布は統計学においてよく使われる分布であり, 母集団の分布が正規分布でなくても標本寸法が大きくなれば正規分布に近づくという中心極限定理や正規分布をなす変数の和や差は正規分布をなすといった便利な性質を持っている。正規分布で近似できることで強度の推定や検定を簡単に行うことができるため, 図 8, 9 の結果は設計上, 重要な情報と言える。

図 10 に照射時間と引張強度の変動係数の関係を示す。丸, 三角, 四角はそれぞれ放射照度 2, 4, 8 W/m² であり, 黒塗, 白抜は HM 繊維と AS 繊維⁽¹⁰⁾を示している。実線と破線はそれぞれ黒塗と白抜を滑らかに結んだものである。なお, 紫外線による繊維の劣化機構について, 劣化は繊維表面から進行する⁽¹⁹⁾ことと Dakin⁽²⁰⁾の示す物質の化学反応速度を考えると, 時間軸は普通目盛とするのが妥当である。しかしながら, 本論文では紫外線劣化による変動係数の増加の始まりを全照射時間での変動係数データを通して捉えるために時間軸は対数目盛としている。

図より, HM 繊維の各放射照度における変動係数は 0 ~ 1000 h の間では大きな変化は見られず, ほぼ一定であった。一方, AS 繊維では 0 ~ 10 h まではあまり変化しないが, それ以降では大きな値を示すことから, HM 繊維は AS 繊維よりも紫外線照射により低下した引張強度のばらつきは小さいことが分かる。HM 繊維と AS 繊維の違いは内部の結晶サイズと結晶化度であるが, 構造的には差異は無い。このことから, 両繊維間における変動係数の異なる挙動の原因は, 紫外線照射によって強度に影響を及ぼす要因が新たに発生したことによるものと考え

Fig. 10 Change in coefficient of variation into irradiation time

Fig. 11 Relationship between tensile strength and irradiation time

えられる。紫外線による劣化反応は繊維表面から進むことを考えると、この要因としては紫外線照射による表面の粗さの変化が考えられ、次節以降で考察を行う。

図 11 に引張強度と照射時間の関係を示す。両繊維の引張強度の代表値としては、図 8, 9 から得た引張強度の平均値を採用した。図中の丸、三角、四角はそれぞれ放射照度 2, 4, 8 W/m² で暴露した繊維の引張強度の平均値であり、プロットに付した上下の棒は標準偏差を示している。黒塗と白塗はそれぞれ HM と AS 繊維⁽¹⁰⁾を示しており、図中の実線は各放射照度におけるプロットを滑らかに結んだものである。なお、図 10 と同様に、紫外線劣化による強度低下の始まりを全照射時間での強度データを通して捉えるために時間軸は対数目盛としている。図より、HM 繊維の各放射照度における引張強度は 1h までは強度低下を示さないが、それ以降は照射時間が増加するに従い低下する傾向が見られる。また、放射照度が高くなるに従い各曲線は低強度側に位置しており、引張強度に対する放射照度依存性が見られる。AS 繊維もほぼ同様の傾向を示したが、AS 繊維では 1 h で既に強度低下が始まっており、HM 繊維の方がやや耐光性が高い傾向にある。

5・2 引張強度に及ぼす放射露光量の影響

一般に紫外線による高分子材料の劣化は、紫外線の吸収による分解反応だけでなく空気中の酸素が関与する自動酸化反応がある⁽¹⁹⁾。紫外線の持つエネルギーは C-H 結合や C-C 結合の結合解離エネルギーに近い⁽¹³⁾ため、紫外線照射により分子結合の切断が起こり、材料自体の強度や表面の粗さに変化する原因となる⁽¹³⁾。図 1 に示したように PBO 繊維の分子構造はベンゼン環とヘテロ環が直線状につながった構造をしているため、一般の高分子材料と同様に紫外線照射により分子の切断が起こり強度低下を生じると考えられる。こうした考えから、著者らは AS 繊維について、繊維が受けたエネルギー量で引張強度を一義に統制できることを報告している⁽¹⁰⁾。そこで HM 繊維についても適用可能かどうかについて検討を行った。まず、繊維が受けた紫外線の総エネルギー量を放射露光量と定義し、式 (1) からその値を計算した⁽¹⁰⁾。なお、繊維が紫外線を受ける部分は円筒形の上半分とし、直径の違いによる表面積の差は少ないことから、式 (2) で照射面積を計算した。

$$E = q \cdot A \cdot \frac{t}{2} \quad (1)$$

$$A = \pi \cdot d \cdot l \quad (2)$$

ただし、 E は放射露光量 (μJ)、 q は放射照度 (W/m²)、 t は照射時間 (s)、 A は紫外線照射を受ける繊維表面の面積 (mm²)、 d は各条件での繊維の平均直径 (mm)、 l はゲージ長さ (mm) である。

図 12 に放射露光量と引張強度の関係を示す。図中の丸、三角、四角はそれぞれ放射照度 2, 4, 8 W/m² で暴露した繊維の引張強度データの平均値であり、プロットに付した上下の棒は標準偏差を示している。黒塗と白塗は

Fig. 12 Relationship between tensile strength and radiant dosage

Fig. 13 Relationship between strength retention and radiant dosage

Fig. 14 Schematic illustration of internal structure of PBO fiber

Fig. 15 SEM micrographs of surface of HM and AS types UV irradiated fiber

それぞれHMとAS繊維⁽¹⁰⁾を示しており、図中の実線と破線はそれぞれ黒塗と白塗を滑らかに結んだものである。なお、式(1)から計算される放射露光量は時間に面積と放射照度を乗じたものであるため、放射露光量の軸は普通目盛が妥当であるが、紫外線劣化による強度低下の始まりを全放射露光量での強度データを通して捉えるために放射露光量の軸は対数目盛としている。図より、HM繊維の放射露光量と引張強度の関係は曲線ではあるが、放射照度に関係なく一義に表すことができ、放射露光量が強度低下を表す有効なパラメータであることが分かる。この結果はAS繊維と同様であった。また、HM繊維の強度は実験で照射した全放射露光量範囲においてAS繊維よりも高く、耐光性に優れることが分かる。

図13に紫外線未照射の引張強度を100%とした場合の残存強度と放射露光量の関係を示す。黒塗と白塗はそれぞれHMとAS繊維の結果である。実線と破線はそれぞれ黒塗と白塗を滑らかに結んだものである。なお、放射露光量の軸は図12と同じ理由で対数目盛としている。図より、HM繊維では放射露光量が $10^4 \mu\text{J}$ までは強度低下を示さない領域が存在し、それ以降は放射露光量の増加に従って強度が低下した。一方、AS繊維では $10^3 \mu\text{J}$ 以降、放射露光量の増加に従って強度が低下しており、HM繊維よりも少ないエネルギーで強度低下の傾向を示した。著者らの1人⁽¹¹⁾⁽¹²⁾はAS繊維の内部構造を明らかにしており、図14にその概略図を示す。なお、図は表層部付近を表したものである。繊維の内部はマイクロフィブリルが束になり繊維方向に配向している。マイクロフィブリル間には繊維方向に細長い形状のマイクロボイドが多数存在している。一方、表面にはスキン層(厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$)が形成されており、この領域にはマイクロボイドのような欠陥は散在していない。HM繊維はAS繊維と基本的な構造は同じであるが、内部の結晶サイズが異なっており、X線散乱とTEMによるDF像の解析からHM繊維の結晶サイズは繊維方向に $160 \text{ \AA}$ 、直径方向に $110 \text{ \AA}$ である。一方、AS繊維は繊維方向に $96 \text{ \AA}$ 、直径方向に $55 \text{ \AA}$ であり、HM繊維の結晶サイズはAS繊維よりも繊維方向と直径方向に対して2倍程度大型化している。さらに

(a) Non - irradiated fiber

(b) $E = 3.71 \times 10^5 \mu\text{J}$ (8 W/mm², 100 h)

Fig. 16 Surface imaged with AFM of HM type PBO fiber

(a) Non - irradiated fiber

(b) $E = 3.98 \times 10^5 \mu\text{J}$ (8 W/mm², 100 h)

Fig. 17 Surface imaged with AFM of AS type PBO fiber

内部分子の結晶の配向性も高く⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, HM 繊維の全体に占める非晶部分(非晶相を非晶部分と見なした場合)の割合は14%であり, AS 繊維の0.54倍である⁽⁵⁾.

諸言でも述べたが, 結晶性の高分子材料の多くは耐光性が低く, 非晶性の高分子材料の耐光性は結晶性の高分子に比べて高い傾向にある. 結晶性, 非結晶性といったマクロスケールでの区別による耐光性の傾向を結晶部分と非晶部分にそのまま当てはめれば, 結晶部分の多い HM 繊維の耐光性は低くなり, 図13は逆の結果を示している. しかしながら, 紫外線が照射される部分は結晶部分と非晶部分であり, ミクロスケールで劣化を考える必要がある. 前述したが, 高分子材料の紫外線劣化の主な原因は, 紫外線の吸収による分解反応だけでなく空気中の酸素が関与する自動酸化反応がある⁽¹⁹⁾. これらの反応は内部分子の切断だけでなく表面の粗さにも影響を与えると考えられるため, 次節では紫外線照射による強度低下について, 表面粗さから検討を行った.

5・3 放射露光量と平均粗さの関係

図15に紫外線照射を受けた HM 繊維と AS 繊維の表面の SEM 写真を示す. 図より, HM および AS 繊維共に表面には紫外線の照射によって生じたと考えられる細い溝が散在して観察された. しかしながら, この溝は放射露光量が少ない領域(10³ μJ)でも観察されており, 放射露光量の違いによる溝形状や数の差異は認められなかった.

次に, AFM による繊維表面のナノオーダーレベルの観察結果を図16, 17に示す. 両図はそれぞれ HM および AS 繊維表面の AFM 像であり, (a), (b)はそれぞれ紫外線未照射繊維と最も高い放射露光量で紫外線照射(8 W/mm², 100 h)を受けた繊維表面の AFM 像である. 図16(a)より, HM 繊維では, 未照射の繊維表面には比較的小さい凹凸が観察される. 一方, (b)に示す紫外線照射繊維では繊維方向に数ナノスケールの筋が観察され, 繊維方向に沿ったフィブリル構造が見受けられる. この傾向は, 図17に見られるように AS 繊維についても同様であった. 著者らは紫外線照射を受けた AS 繊維表面の XPS 解析を行っており, その結果, 紫外線照射により繊維表面で分子切断により生じたと考えられる炭化物和酸化物が増加することを報告している⁽¹⁰⁾. また, 著者らは窒素雰囲気中で紫外線照射を行った繊維の引張試験の結果と紫外線未照射と照射した繊維の断面及び表層の元素分析結果から, PBO 繊維の紫外線劣化は主に紫外線照射による空気中の酸素が関与する自動酸化反応が支配的で, 紫外線の吸収による純粋な分解反応による分子鎖切断は少ないことを報告している⁽²¹⁾. このことから, 紫外線照射により繊維

Fig. 18 Relationships between Radiant dosage and mean roughness of HM and AS types PBO fiber

Fig. 19 Fracture surface of HM type PBO fibers

Fig. 20 Schematic diagrams of tensile fracture in UV irradiated fiber

表面にフィブリル構造が明瞭に観察された理由は、繊維表層のスキン層で自動酸化反応による分子切断が起こり、スキン層の劣化により内部のフィブリル構造が顕在化したためと考えられる。

図 18 に AFM 像の中央部分の領域の平均粗さと放射露光量の関係を示す。●と○はそれぞれ HM と AS 繊維の結果である。図より、HM 繊維では、放射露光量が約 $6 \times 10^3 \mu\text{J}$ における表面平均粗さは未照射繊維の平均粗さとあまり変わらないが、AS 繊維では未照射繊維の表面平均粗さよりも 3 倍以上大きくなっている。さらに放射露光量が増えると、AS 繊維は HM 繊維よりも表面の凹凸が大きくなっていることが分かる。大澤⁽²²⁾は結晶性高分子において、光や熱といった要因によって酸化反応が起こる場合には、結晶部分と非晶部分では分子の運動性や酸素の拡散に大きな違いがあり、酸化反応は非晶部分で優先的に起こることを報告している。また、山口ら⁽²³⁾は PBO 繊維と同じスキン・コア構造を持つアラミド繊維について、紫外線の照射による劣化に関して非晶部分が何らかの影響を受け欠陥部分になる可能性を指摘している。このことから、HM 繊維が AS 繊維と比べて紫外線照射による繊維表面の粗さの増加が緩やかな理由は、HM 繊維は非晶部分が少ないため紫外線照射による自動酸化反応を起こす領域が AS 繊維に比べて少ないからであると考えられる。逆に AS 繊維では非晶部分が多いため自動酸化反応を起こす領域も多く、HM 繊維よりも表面粗さが増加したと考えられる。

以上のことから、図 13 で見られる放射露光量が $10^3 \mu\text{J}$ 以降での AS 繊維の強度低下と図 18 で見られる AS 繊維の表面粗さの増加を総合的に考えると、HM 繊維が AS 繊維よりも耐光性に優れる理由は、自動酸化を起こす非晶部分が少なく紫外線照射による繊維表面の粗さの増加は緩やかなため、表面粗さに起因した強度の低下は小さいからであると考えられる。一方、AS 繊維では自動酸化を起こす非晶部分が多く比較的低い放射露光量で表面の粗さが増加するため、表面粗さに起因した強度の低下が大きく HM 繊維よりも低い耐光性を示したと考えられる。このことから、紫外線照射を受けた PBO 繊維の引張強度に影響を与える因子は、放射露光量だけでなく非晶部分での自動酸化反応に起因した表面粗さも関係していると考えられる。

なお、AFM 観察では観察対象となる材料がナノ領域で不均一性を持つ場合、観察で得られた結果が必ずしも材料全体の表面粗さと一致するとは限らないが、PBO 繊維については Martinez ら⁽²⁴⁾によるアセトンやエタノールで洗浄した繊維の AFM 観察や Chin ら⁽²⁵⁾による高湿度で暴露した繊維の AFM 観察の研究報告例があり、特に Chin ら⁽²⁵⁾の測定した表面粗さは本論文で示した粗さと同程度であることから、本論文で示した表面粗さは繊維全体の粗さを代表していると考えられる。

5・4 紫外線照射を受けた繊維の破壊メカニズム

図 19 に HM 繊維の引張試験後の繊維破断部の SEM 写真を示す。(a) は紫外線未照射の繊維、(b) は最も放射露光量が多い紫外線照射を受けた繊維である。(a) より、紫外線未照射の繊維は繊維方向に沿って長い範囲で裂けるように破壊しており、片方の繊維の裂けた面には矢印で示す繊維の枝分かれが観察された。一方、(b) より、紫外線照射を受けた繊維は繊維方向に沿って裂けるように破壊しているものの、矢印の部分で繊維方向に対して垂直方向に破断しているため裂けた部分の長さは紫外線未照射の繊維に比べて短かった。図 20 に SEM 観察により得られた繊維の破壊の模式図をまとめて示す。紫外線未照射の繊維の引張破壊は、表面にき裂が生じた後、き裂は強度の低いせん断方向に進展し、き裂の枝分かれを繰り返しながら破断に至ったと推察される。一方、紫外線照射を受けた繊維の引張破壊では、表面にき裂が生じた後、き裂は強度の低いせん断方向に進展するものの、紫外線照射による分子の切断のために繊維方向の強度が低下しているために、繊維方向に対して垂直な方向にき裂が進展するために繊維の裂けた部分の長さが短くなったものと考えられる。この傾向は著者らがすでに報告した AS 繊維⁽¹⁰⁾と同様であり、HM 繊維との差異は見受けられなかった。ところで、著者らは以前の研究⁽²¹⁾において紫外線を照射した HM 繊維について疲労試験を行い、紫外線照射による疲労強度の低下は表層の劣化によることを明らかにしている。また、破面観察から得た劣化層の厚さをもとに、図 21 に示す劣化モデルを作成し、疲労強度の低下は、見かけ上、劣化層の断面積の減少が主な原因であると結論付けている⁽²¹⁾。そこで、本論文においても上述の報告⁽²¹⁾と同様に、劣化層が引張強度に寄与しないものとして、紫外線を照射した繊維について劣化層を差し引いた場合の引張強度を計算し、未照射の繊維の引張強度と比較を行った。なお、劣化層の厚さについては、引張試験では繊維破壊が急激に進み劣化層が区別できなかったため、著者らが報告⁽²¹⁾した破面観察のデータ

Fig. 21 Schematic diagram of UV damaged PBO fiber⁽²¹⁾

Table 2 Ratios of tensile strength of non-irradiated fiber to tensile strength of irradiated fiber removed degradation layer for HM and AS fiber

PBO Fiber	Tensile strength of non-irradiated fiber σ , GPa	Tensile strength of irradiated fiber ($8\text{W}/\text{m}^2$, 100h), GPa	Tensile strength of irradiated fiber ($8\text{W}/\text{m}^2$, 100h) removed degradation layer σ_r , GPa	σ/σ_r
HM type fiber	7.96	6.24	7.66	0.96
AS type fiber	6.92	4.38	6.35	0.92

を用いた。劣化層の厚さは放射照度 8W/m^2 、照射時間 100h の照射で約 $0.5\mu\text{m}$ である⁽²¹⁾。AS 繊維に対しては紫外線照射条件下での疲労試験は行っていないため、AS 繊維の劣化層の厚さは分からないが、非晶部分が繊維内部に均一に分布していると仮定すると、HM 繊維の非晶部分は AS 繊維の 0.54 倍⁽⁵⁾であることから、放射照度 8W/m^2 、照射時間 100h の照射での AS 繊維の劣化層の厚さは約 $0.9\mu\text{m}$ と推定できる。そこで両繊維の放射照度 8W/m^2 、照射時間 100h での引張強度データに対して劣化層を差し引いて引張強度の再計算を行った。なお、引張強度および繊維直径の分布は正規分布を示すため、それぞれ平均値を用いた。表 2 に両繊維の紫外線未照射の引張強度、放射照度 8W/m^2 で照射時間 100h の引張強度、劣化層を差し引いた引張強度および紫外線未照射の引張強度に対する比率を示す。表より、HM 繊維では、劣化層を差し引いた引張強度は紫外線未照射の引張強度よりも 4% 低かったが、紫外線未照射の引張強度に近い値を示した。この結果は著者らが紫外線を照射した HM 繊維について報告した疲労試験結果⁽²¹⁾をほぼ支持するものであるが、この値 (4%) は引張強度の低下に及ぼす表面粗さの影響の割合とも考えることができる。紫外線による劣化 (自動酸化による分子の切断) は紫外線を直接受け空気中の酸素にさらされる表面が最も激しいため、引張負荷時のき裂は表面から発生すると考えられる。その際、表面の粗さの影響を大きく受け、表面粗さが大きいと凹部での応力集中により低い引張応力でき裂が発生する。放射露光量が増加すれば表面粗さが大きくなりさらに低い引張応力でき裂が発生する。AS 繊維では、劣化層を差し引いた引張強度は紫外線未照射の引張強度よりも 8% 低い値を示した。これは、AS 繊維は HM 繊維よりも非晶部分が多く、劣化が激しいため、表面粗さが大きくなり HM 繊維よりもき裂が発生しやすいことが原因であると考えられる。

ところで、PBO 繊維の引張強度の低下に及ぼす表面粗さの影響は、両繊維の値 (HM 繊維 : 4% 、AS 繊維 : 8%) から考えるとそれほど大きくない。これは PBO 繊維の内部構造によるものと考えられる。PBO 繊維の内部は繊維軸方向にフィブリルが配向する構造であり、フィブリル間の結合力は比較的弱い分子間力が支配的である。そのため、き裂は劣化していない部分 (図 21 の灰色部) の表面に達すると、フィブリルの配向方向に優位に進展するため、強度低下に大きく影響を及ぼす直径方向のき裂には成り難いからであると考えられる。また、図 19 において HM 繊維と AS 繊維で破面様相に差が見られなかったのは、両繊維の内部構造 (フィブリル構造) が同じであり、両繊維共にき裂の発生が表面粗さに起因する応力集中によるもので、劣化層という非常に微小な領域以外でのき裂進展挙動が同じであったためと考えられる。

6. 結 語

本研究では紫外線照射を受けた高弾性率タイプ PBO 繊維を用いて繊維単体の引張試験を行い、紫外線照射が引張強度に及ぼす影響について検討した。得られた主な結論は次のとおりである。

- (1) 紫外線照射を受けた PBO 繊維の引張強度の分布は正規分布で近似でき、紫外線照射による強度のばらつきは AS 繊維よりも HM 繊維の方が小さい。紫外線照射を受けた HM 繊維の引張強度は放射照度が高くなるに従い低下し、引張強度に対する放射照度依存性を示す。この依存性は AS 繊維と同様である。
- (2) HM 繊維の引張強度は放射露光量によって放射照度に関係なく一義に表すことができる。この傾向は AS 繊維と同様である。また、紫外線照射を受けた HM 繊維の強度は全放射露光量範囲において AS 繊維よりも高い値を示す。放射露光量と繊維の残存強度との関係では、HM 繊維は放射露光量が $10^4\mu\text{J}$ までは強度低下を示さないが、AS 繊維では $10^3\mu\text{J}$ 以降で強度低下を起こすことから、HM 繊維は AS 繊維よりも耐光性が高い。
- (3) AFM 観察の結果、放射露光量の増加に従い、HM、AS 繊維共に表面の凹凸が大きくなるが、HM 繊維は AS 繊維よりも平均粗さの増加は緩やかである。これは PBO 繊維の紫外線劣化は主に非晶部分において自動酸化反応が優先的に進むため、AS 繊維に比べて HM 繊維は非晶部分が少ないことが理由である。HM 繊維が AS 繊維よりも耐光性に優れる理由は、自動酸化を起こす非晶部分が少なく繊維表面の粗さの増加は緩やかなため、凹部での応力集中による強度の低下は小さいからである。紫外線照射を受けた PBO 繊維の引張強度に影響を与える因子は、放射露光量だけでなく非晶部分での自動酸化反応に起因した表面粗さも関係している。

- (4) 紫外線未照射の繊維の引張破壊は、表面にき裂が生じた後、き裂は強度の低いせん断方向に進展し、き裂の枝分かれを繰り返しながら破断に至る。一方、紫外線照射を受けた繊維の引張破壊では、表面にき裂が生じた後、き裂は強度の低いせん断方向に進展するものの、紫外線照射による分子の切断で繊維方向の強度が低下しているために、繊維方向に対して垂直な方向にき裂が進展する。このため、繊維の裂けた部分の長さが短くなる。この傾向はAS繊維と同様である。紫外線による表面の劣化層の厚さを推定し、引張強度の低下に及ぼす表面粗さの影響を調べた結果、HM繊維は4%、AS繊維は8%であり、HM繊維よりもAS繊維の方が大きい。しかしながら、両繊維とも引張強度の低下に及ぼす表面粗さの影響はそれほど大きくない。

文 献

- (1) 夏原豊和, “次世代のスーパー繊維 PBO Fiber「ZYLONTM」”, 加工技術, Vol. 31, No. 9 (1996), pp. 566-569.
- (2) 矢吹和之, 加藤克彦, “ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO) 繊維 Ultra high performance fiber”, 繊維と工業, Vol. 52, No. 3 (1996), pp. 143-147.
- (3) 矢吹和之, 加藤克彦, “従来のスーパー繊維をはるかに凌ぐ PBO 繊維「Zylon」”, 工業材料, Vol. 46, No. 1 (1998), pp. 106-110.
- (4) 辻昭男, “次世代型スーパー繊維「ザイロン[®]」の物性と用途展開”, 加工技術, Vol. 33, No. 2 (1998), pp. 122-125.
- (5) 北河亨, “PBO 繊維の高性能化とナノレベルからの構造制御 —力学物性の向上と高次構造の関係について—”, 繊維と工業, Vol. 61, No. 7 (2005), pp. 178-181.
- (6) Kitagawa, T., Ishitobi, M. and Yabuki, K., “An analysis of deformation process on poly-*p*-phenylene benzobisoxazole fiber and a structural study of the new high-modulus type PBO HM+ fiber”, *Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics*, Vol. 38 (2000), pp. 1605-1611.
- (7) 吉村庄市, “非導電テザーの試作と特性試験”, 第45回宇宙科学技術連合講演会講演集, (2001), pp. 429-432.
- (8) Said, M. A., Dingwall, B., Gupta, A., Seyam, A. M., Mock, G. and Theyson, T., “Investigation of ultra violet (UV) resistance for high strength fibers”, *Advances in Space Research*, Vol. 37, (2006) pp. 2052-2058.
- (9) Technical information (Revised 2005.7), p. 12, TOYOBO CO., LTD.
- (10) Horikawa, N., Nomura, Y., Kitagawa, T., Haruyama, Y., Sakaida, A., Imamichi, T., Ueno, A. and Nakagawa, K., “Tensile fracture behavior of UV light irradiated PBO fiber”, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 3, No. 1 (2009), pp. 1-9.
- (11) Kitagawa, T., Murase, H. and Yabuki, K., “Morphological study on poly-*p*-phenylene benzobisoxazole (PBO) fiber”, *Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics*, Vol. 36 (1998), pp. 39-48.
- (12) Kitagawa, T. and Yabuki, K., “A relationship between the stress distribution and the peak profile broadening of meridional X-ray diffraction from poly-*p*-phenylenebenzobisoxazole (PBO) fiber”, *Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics*, Vol. 38 (2000), pp. 2937-2942.
- (13) 日本繊維機械学会 繊維工学刊行委員会編, 繊維工学 (II) 繊維の製造・構造及び物性, 改訂第3版 (1996), p. 248, 日本繊維機械学会.
- (14) 澤田吉裕, 濱田泰似, “複合材料の設計と評価の最前線 2. 繊維と界面の評価法” 材料, Vol. 46, No. 2 (1997) pp. 204-210.
- (15) 堀川教世, 春山義夫, 境田彰芳, 上田宗輝, “PBO 繊維の疲労強度特性” 材料, Vol. 54, No. 8 (2005), pp. 875-880.
- (16) 堀川教世, 野村幸弘, 北河亨, 春山義夫, 境田彰芳, 今道高志, 佐々木信也, 竹川英明, “PBO 繊維の引張強度とその寸法効果”, 日本材料強度学会誌, Vol. 41, No. 3 (2007), pp. 57-65.
- (17) 堀川教世, 野村幸弘, 北河亨, 春山義夫, 境田彰芳, 今道高志, 佐々木信也, 深谷倫也, “高弾性率タイプ PBO 繊維の引張りおよび疲労強度特性”, 材料, Vol. 57, No. 7 (2008), pp. 732-738.
- (18) 堀川教世, 野村幸弘, 北河亨, 春山義夫, 境田彰芳, 今道高志, 上野明, “PBO 繊維の引張強度の寸法効果に及ぼす後熱処理の影響”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 75, No. 751 (2009), pp. 373-380.
- (19) 本間精一, “プラスチックの実用強さと耐久性”, プラスチックス, Vol. 55, No. 5 (2004), pp. 85-94.

- (20) Dakin, T. W., "Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon", *AIEE Transactions*, Vol. 67 (1948), pp.113-122.
 - (21) 堀川教世, 野村幸弘, 北河享, 春山義夫, 境田彰芳, 今道高志, 上野明, "紫外線照射を受けた高弾性率タイプ PBO 繊維の疲労強度特性" 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 78, No. 788 (2012), pp. 411-420.
 - (22) 大澤善次郎, "ポリマーの変質—その老化と寿命", 化学と教育, Vol. 37, No. 3 (1989), pp. 32-36.
 - (23) 山口明伸, 西村次男, 魚本健人, "紫外線による各種繊維の劣化現象の評価方法に関する基礎研究", コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 18, No. 1 (1996), pp. 1161-1166.
 - (24) Martinez, K. T., Rodil, S. V., Paredes, J. I., Alonso, A. M., Tascon, J. M. D. and Moran, M. A. M., "Surface characterization of PBO fibers", *Macromolecules*, Vol. 36 (2003), pp. 8662-8672.
 - (25) Chin, J., Forster, A., Clerici, C., Sung, L., Oudina, M. and Rice, K., "Temperature and humidity aging of poly(*p*-phenylene-2, 6-benzobisoxazole) fibers: Chemical and physical characterization", *Polymer degradation and stability*, Vol. 92 (2007), pp. 1234-1246.
-