

平成26年度採択
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「超高分子量ポリエチレン繊維を用いた海洋構造物係留ロープの
耐久性向上技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成29年5月

担当局 四国経済産業局
補助事業者 公益財団法人かがわ産業支援財団

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	2
1-3 成果概要	4
1-4 当該研究開発の連絡窓口	4
第2章 本論	5
2-1 ロープの構成及び樹脂被覆について	5
2-2 撚糸	6
2-3 繊維表面の油剤の除去と親水化	6
2-4 樹脂被覆	13
2-5 連続試作装置の製作	21
2-6 製網	21
2-7 特性評価	21
2-8 実海域での実証試験	26
2-9 販路開拓活動	28
第3章 全体総括	28

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

海洋構造物の係留には鋼製のチェーンやワイヤが多く用いられており、重量物のために作業性が悪い、腐食や摩耗によって破断する、交換費用が高いなどの課題がある。係留の現場では、これらの課題を有しないものの開発が望まれている。そこで、軽量で高強度な超高分子量ポリエチレン繊維（ダイニーマ®）を主材として、当該繊維の耐摩耗性や屈曲性を向上した耐久性と柔軟性がともに優れた複合化繊維を用いた係留ロープの製造技術を開発し、海洋開発産業の一翼を担うことを目指す。従来技術と新技術の比較を図1に示す。

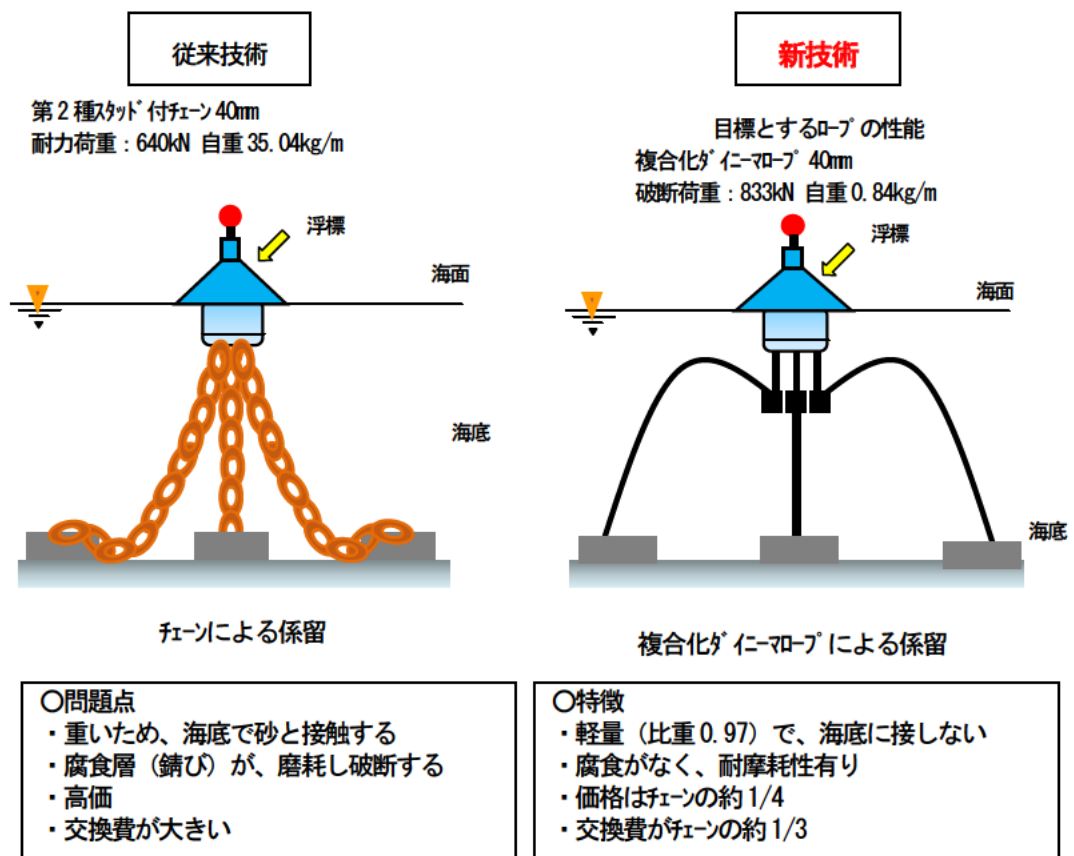


図1 従来技術と新技術の比較

(2) 研究目的及び目標

本研究開発では、ダイニーマに樹脂を被覆することによって、耐摩耗性と屈曲性を高めた複合化繊維とし、当該複合化繊維を燃ってロープとするための技術の高度化を目的とする。研究開発課題は、繊維と被覆樹脂との接着性の向上、当該繊維を燃って作成したロープの耐久性と柔軟性（屈曲性）の向上による使用可能期間の延長である。研究開発の高度化目標と技術的目標値は次のとおりとする。

研究開発の高度化目標

- 従来の係留に用いられている鋼製チェーンと同等の強度を有し、かつ使用可能期間（耐久性）が2倍以上

技術的目標値

- 被覆樹脂とロープの接着力： 20MPa 以上
- 耐摩耗性： 樹脂被覆のない繊維による同径ロープの3倍以上
- 屈曲寿命： 樹脂被覆のない繊維による同径ロープの2倍以上

1-2 研究体制

（1）研究組織・管理体制，協力者

本研究開発の実施体制を図2に示した。共同体の研究実施機関である高木綱業株式会社（高木綱業）は、1955 年会社設立以来、繊維ロープなどの開発製造を実施している。最近では高強力高分子繊維と導電性高分子繊維を複合化した静電気除去ロープの開発に成功し、現在、経済産業省のトップスタンダード制度による新たな国際標準への提案に推薦され、官民で注目を集めている。この開発において、産業技術総合研究所（産総研）及び香川県産業技術センター（産技センター）の協力を得ていたことから、本研究開発でも同じ体制で研究開発に取り組むこととなった。

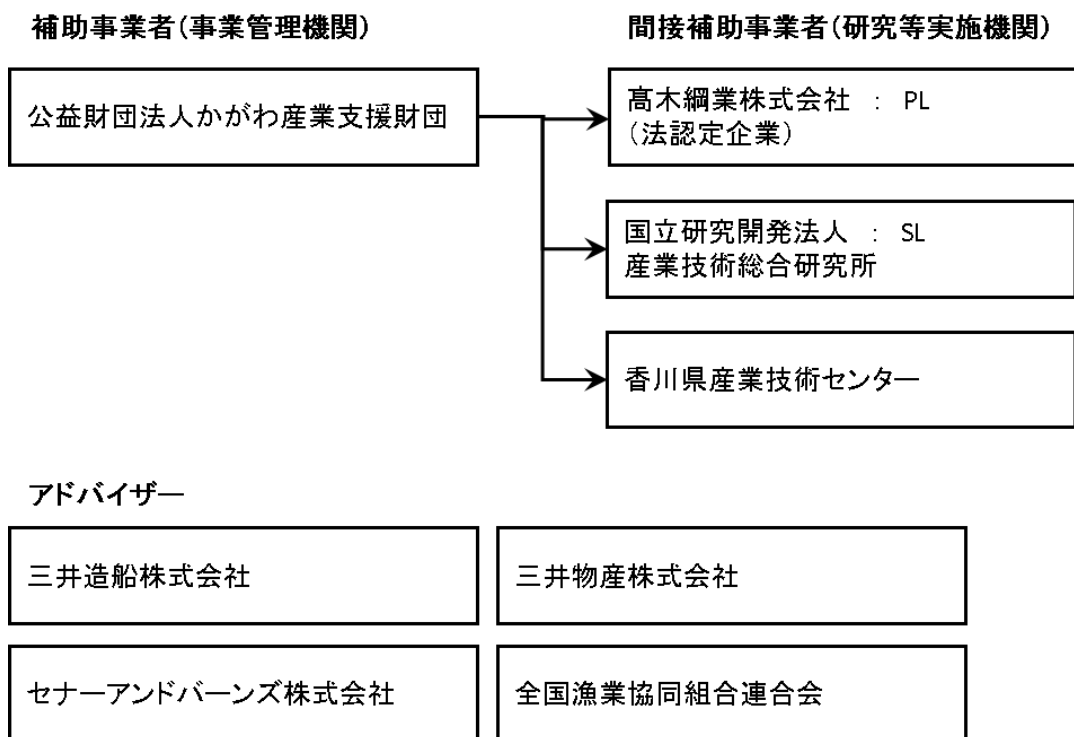


図2 研究開発の実施体制

(2) 管理員及研究員

【管理員】

公益財団法人 かがわ産業支援財団

氏 名	所属・役職
森 敏樹	技術振興部参与（兼）技術振興部長
平木 健士	技術振興部産学官連携推進課・課長代理
佐藤 恵子	技術振興部産学官連携推進課・専門員

【研究員】

高木綱業株式会社

氏 名	所属・役職
高木 敏光	代表取締役社長
堀田 庄三	取締役
寺田 秀城	取締役製造部長
藤岡 茂正	さぬき工場・工場長
檀原 秀誠	相談役
上北 嘉明	企画室

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

氏 名	所属・役職
土屋 哲男	先進コーティング技術研究センター・副センター長
中村 拳子	先進コーティング技術研究センター光反応コーティング研究チーム・上級主任研究員
松本 悠（補助員）	先進コーティング技術研究センター光反応コーティング研究チーム・テクニカルスタッフ

香川県産業技術センター

氏 名	所属・役職
白川 寛	材料技術部門・主任研究員

(3) 他からの指導者・協力者

三井造船株式会社

氏 名	所属・役職
中野 訓雄	技術開発本部・課長補佐

三井物産株式会社

氏 名	所属・役職
大塚 長彦	四国支店

セナーアンドバーンズ株式会社

氏 名	所属・役職
吉村 正剛	取締役技術部長

全国漁業協同組合連合会

氏 名	所属・役職
三野 隆志	購買事業部資材課・課長代理

1-3 成果概要

ダイニーマの繊維表面をプラズマ処理などで活性化し樹脂を被覆した後に、当該樹脂被覆繊維を撚ってロープを作成した。そして、当該ロープの評価試験を実施して柔軟性と耐摩耗性を両立可能な被覆樹脂の種類、被膜の厚さ、並びに撚り技術と製網技術を最適化した。その結果、次の結果が得られ、技術的目標値はほぼ達成された。

○被覆樹脂とロープの接着力： 20MPa 以上

→ **達成**

○耐摩耗性： 樹脂被覆のない繊維による同径ロープの3倍以上

→ **達成**

○屈曲寿命： 樹脂被覆のない繊維による同径ロープの2倍以上

→ **1.6 倍まで達成**（樹脂の改質により目標達成の目途がついた）

以上の個別の評価結果と、高木綱業における撚糸関連の技術開発のデータベースを総合すると、次のように研究開発の高度化目標は達成された。

○従来の係留索として用いられている鋼製チェーンと同等の強度を有し、かつ使用可能期間（耐久性）が2倍以上 → **達成**

1-4 当該研究開発の連絡窓口

高木綱業株式会社 企画室 上北

TEL： 087-867-2701（代表）

FAX： 087-865-9903

E-mail： y.uekita@t2701.com

第2章 本論

本研究開発では、高強度でかつ柔軟性のあるロープを製作するため、軽量で高強度な超高分子量ポリエチレン繊維としてダイニーマを用い、当該繊維に樹脂を被覆することにより耐摩耗性と繊維の収束性を向上させるとともに、樹脂被覆による柔軟性（屈曲性）の低下を抑えるための最適条件について調査した。研究開発の工程を図3に示した。

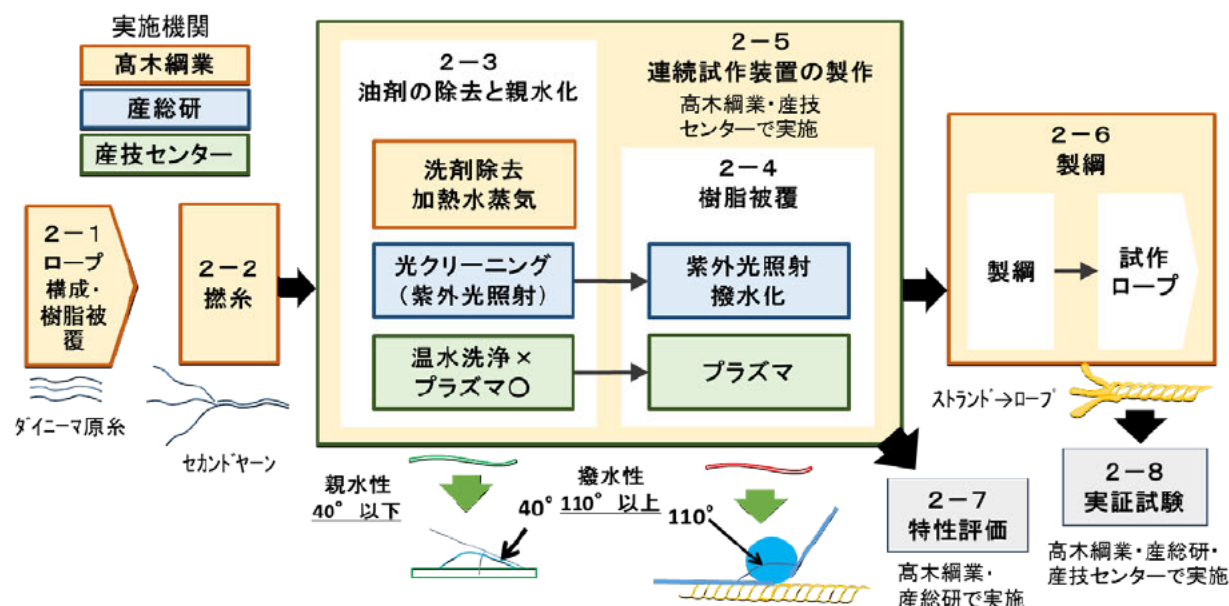


図3 研究開発の工程

2-1 ロープの構成及び樹脂被覆について <高木綱業>

超高分子量ポリエチレン繊維ロープの構成を図4に示した。ロープは、原系、ヤーン、ストランドで構成されている。このロープを複合化するには、ロープ自体に樹脂を被覆すると柔軟性が大幅に低下する恐れがあること、ファーストヤーンに樹脂を被覆するとコストが上昇すること、ストランドの場合には被覆の前処理としての表面改質工程が困難であることなどの結果が、ダイニーマを用いた事前の研究で得られている。これらの結果を踏まえて本研究開発では、セカンドヤーンへ樹脂を被覆することとした。

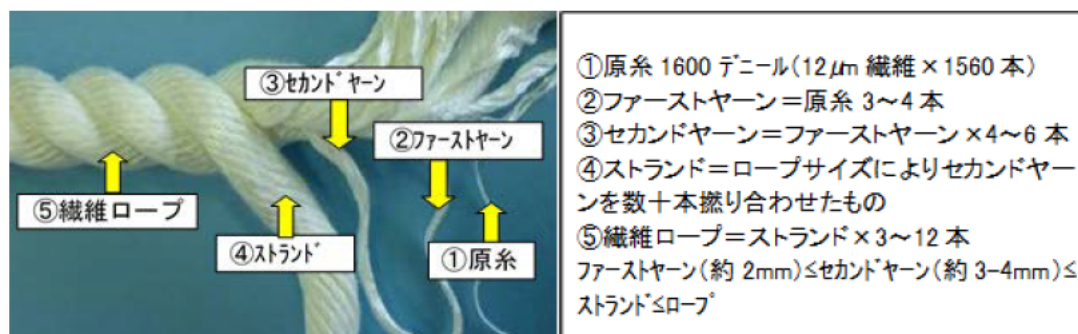


図4 超高分子量ポリエチレン繊維ロープの構成

2-2 撚糸 <高木綱業>

超高分子量ポリエチレン繊維としてダイニーマを用いてロープを撚るため、新しい撚糸機を導入するとともに、撚糸条件の最適化を行った。

(1) 撚糸機の導入

従来の撚糸機では、1 種類 1 パターンの手動設定による撚糸工程しか実施できなかったが、本事業で導入した撚糸機は、同時に複数のロープを自動設定で撚糸することが可能である。そこで、ダイニーマの繊維物性にに基づき、目標とする強度と収束性を有するロープを撚るための撚糸機の使用因子を明らかにした。

(2) 撚糸条件の最適化

まず、本事業で導入した撚糸機を用いて構成と撚数が異なるヤーンを製作した。続いて、高木綱業が所有している破断強度試験機で当該ヤーンの破断強度を測定し、繊維強度と撚係数の相関関係を求めた。そして、この相関関係から、ファーストヤーン、セカンドヤーンの撚り係数・撚り構造・撚り条件の最適化方法を明らかにした。結果として、特定の強度を有するロープを撚るために最適なファーストヤーンの構成と撚り回数、及びセカンドヤーンの構成と撚り回数を求めることができた。

2-3 繊維表面の油剤の除去と親水化 <高木綱業, 産総研, 産技センター>

高強度のロープを撚るためには繊維表面に樹脂を密着性良く被覆することが求められる。一方、ダイニーマ原糸（原糸）には繊維を束ねるための油剤が付着しており、繊維表面に樹脂を被覆するためには当該油剤を取り除くことが必要である。そして、さらに接着性を高めるためには、油剤を除去した繊維表面の親水化が効果的である。本研究課題においては、種々の方法を用いて繊維表面の油剤を除去し、表面の親水化を実施した。

(1) 洗剤による油剤の除去 <高木綱業>

原糸には、ポリエーテル系の油剤が塗布されていることを確認した。そして、当該油剤の除去に有効な 2 種類の洗剤を入手し、90℃の湯煎撹拌処理によって油剤が除去可能であることを確認した。

(2) 加熱水蒸気による油剤の除去 <高木綱業>

高木綱業が持つノウハウ技術である加熱水蒸気処理（120℃の蒸気を 30 秒間、原糸の表面に接触させる）によって油剤除去が可能であることを確認した。

(3) 光クリーニングによる油剤の除去 <産総研>

光クリーニング（紫外光照射による過酸化水素の分解物を用いた油剤の除去方法）によって、原糸からのポリエーテル系油剤の除去を試みた。処理後の試料について表面濡れ性評価、光学顕微鏡による形状観察評価、X線光電子分光法（XPS）による最表面分析、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）による表面官能基の分析を行った。なお、各種評価を容易にするために原糸を布にしたものを試験片として用いた。図5に光クリーニング前後の布のXPSスペクトルを示した。C1s スペクトルの解析結果から、ポリエーテル系油剤に由来するC-O ショルダーピーク（286.1 eV）の消失が確認された。

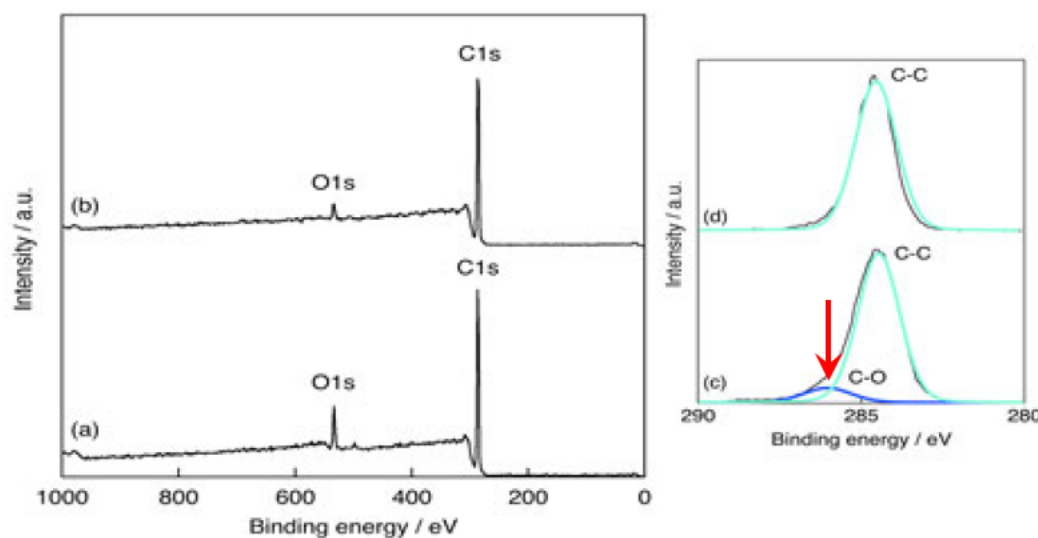


図5 布のXPSスペクトル [(a)未処理, (b)光クリーニング後] と C1sスペクトル [(c)未処理 (d)光クリーニング後]

FT-IRの分析結果においては、未処理の布はポリエチレン由来のC-Hピーク（2917, 2848 cm^{-1} ）とともに1104 cm^{-1} にエーテル基由来の吸収が観測されるが、油剤除去後には当該ピークは消失していることが分った（図6）。

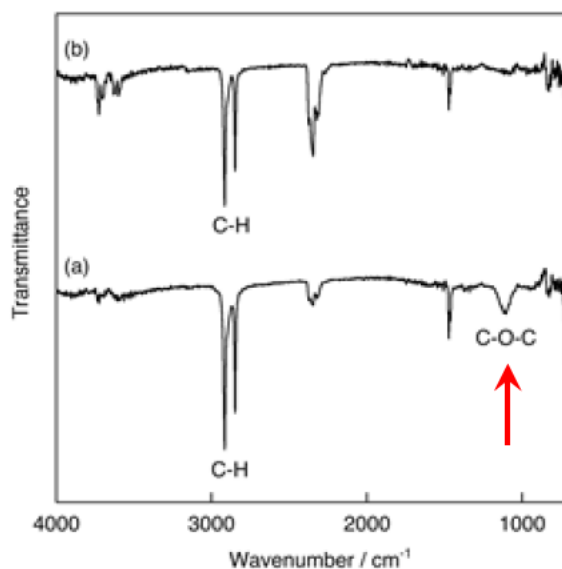


図6 布のFT-IRスペクトル [(a)未処理, (b)光クリーニング後]

表面の濡れ性を評価するため接触角測定を行った。未処理の布はポリエーテル系油剤が親水性を示すために水滴が浸透するのに対し、光クリーニング後は接触角が劇的に変化し、ポリエチレン基材由来の撥水性（91°）を示した。この結果は、ポリエチレン板を用いた参照データ（98°）と同レベルであった（図7）。

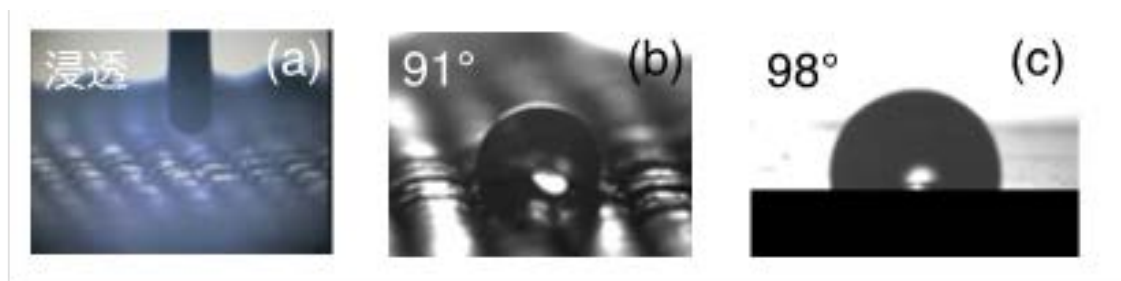


図7 接触角測定結果 [(a) 未処理布, (b) 光クリーニング後布, (c) ポリエチレン板]

光クリーニングによる表面形状の変化について評価するため、光学顕微鏡を用いて観察した。光クリーニング後は原系表面のほつれが観察された（図8）。これは、繊維の収束材である油剤が除去されたことによって、繊維表面の収束が解かれたためであると考えられる。

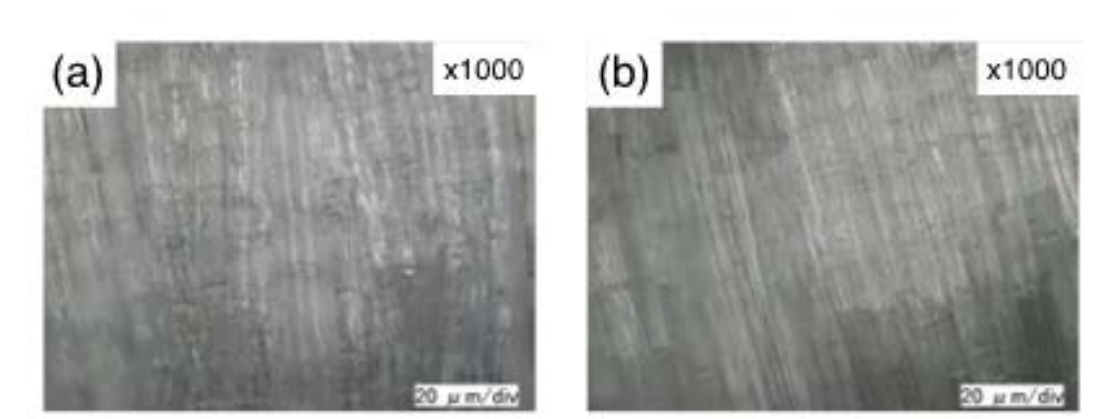


図8 布の光学顕微鏡写真 [(a) 未処理, (b) 光クリーニング後]

(4) 紫外光照射による繊維表面の親水化 <産総研>

樹脂と繊維の密着性を高めるため、油剤を除去した布の表面への、酸素官能基化による親水性付与を試みた。具体的には2-3 (3)において油剤を除去し、続いて紫外光を照射した。処理された布試料の最表面をXPSによって分析した。分析結果を図9、表1に示した。

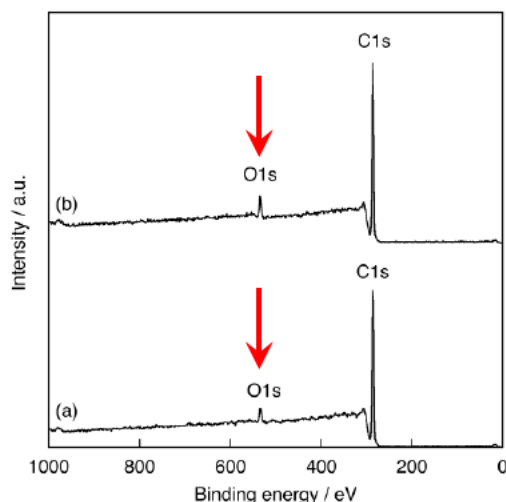


図9 布のXPSスペクトルにおけるO1sピークの変化
[(a)未処理, (b)光クリーニング後]

表1 元素比データ

	atomic %	
	炭素	酸素
油剤除去	95.0	5.0
親水化処理	93.7	6.3

親水化後の布は、油剤を除去したのみの布と比較してO1sピーク強度が増大していることが観測された。これは、親水化によって酸素官能基が導入されたことを裏付けていると考えられた。本結果は接触角測定によっても確認された。油剤除去のみの布はポリエチレン基材由来の撥水性を示す 91° に対し、親水化後の布は親水性が増加したことを示す 40° となった。(図10)。

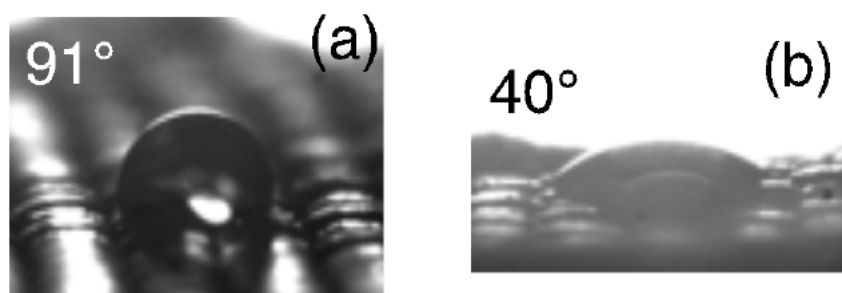


図10 布の接触角 [(a)油剤除去のみ, (b)親水化処理後]

平成28年度はさらにプロセス改良に取り組み、これまでの条件に比べ過酸化水素使用量1/4及び紫外光照射時間1/50を実現した。

(5) 温水洗浄及び大気圧プラズマ処理による油剤の除去 <産技センター>

温水洗浄による原糸からのポリエーテル系油剤の除去を試みた。布を 90℃の温水（蒸留水）に 30 分浸漬して攪拌する工程を数回繰り返して、洗浄後の温水が白濁（写真 1）することを確認した。続いて、洗浄前後のダイニーマ布表面を、FT-IR を用いた全反射吸収法（ATR 法）によって分析した（図 11）。各スペクトルを比較した結果、洗浄後の布には 1100 cm^{-1} 付近のポリエーテル由来のピークが消滅していることが分かった。

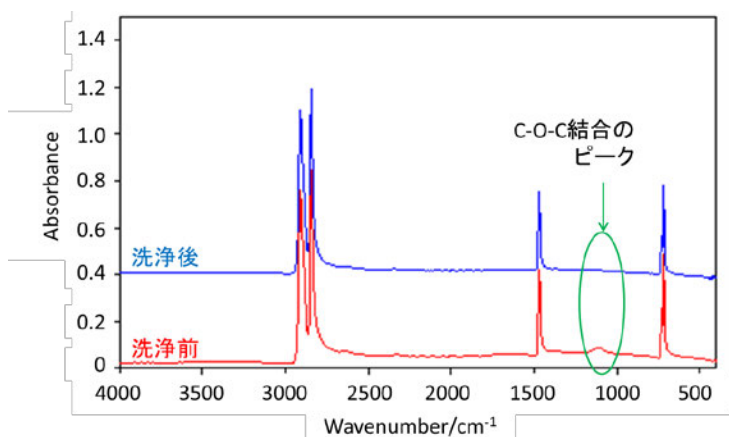


図 11 洗浄前後のダイニーマ布の FT-IR 分析結果



写真 1 洗浄後の様子

次に、大気圧プラズマ処理による油剤の除去を試みた。大気圧プラズマ処理の様子を、写真 2 に示した。処理前後の布の表面を FT-IR を用いた ATR 法で分析した。処理前後のチャート（図 12）から、未処理のダイニーマ布では 1100 cm^{-1} 付近のピーク付近に油剤のピークが確認できるが、大気圧プラズマ処理後の布では 1100 cm^{-1} 付近の油剤由来の成分のピークが消滅していた。また、大気圧プラズマ処理した布では、1700 cm^{-1} 付近に酸素由来のピークが確認できた。大気圧プラズマ処理による酸素官能基の導入も確認できた。

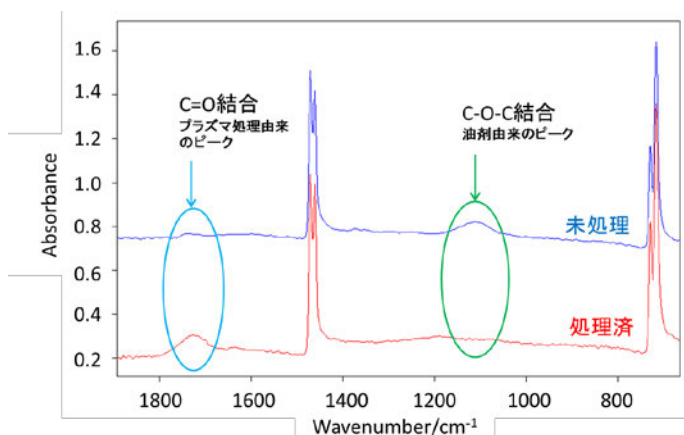


図 12 大気圧プラズマ処理前後の布の FT-IR 分析結果



写真 2 布の大気圧プラズマ処理

以上の結果から、いずれの方法も原糸の油剤除去が可能であることが分かった。さらに、プラズマ処理においても酸素官能基の付与が可能であることが分かった。

(6) 大気圧プラズマ処理による繊維表面の親水化 <産技センター>

繊維と樹脂の密着性を高めるため、繊維表面を親水化することが有効である。そこで、表面の油剤を除去した布を大気圧プラズマ処理によることによって親水化が可能かどうか検討した。まず、油剤を除去した布の接触角を測定した結果、 107.1° であった(図13)。

アルゴンガスと酸素ガスの体積比 10:1 の混合ガスを使用した場合の接触角は 58.6° (図14)であり、大気を使用した場合の接触角は 72.4° であった(図15)。

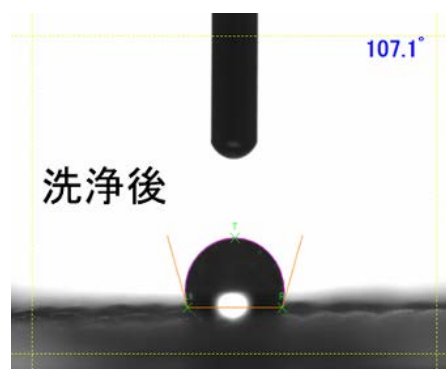


図13 油剤を除去した布の接触角

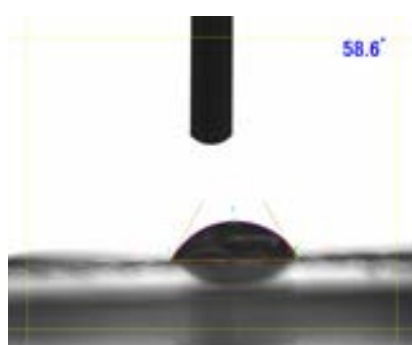


図14 アルゴンと酸素の混合ガスによる
プラズマ処理後の接触角

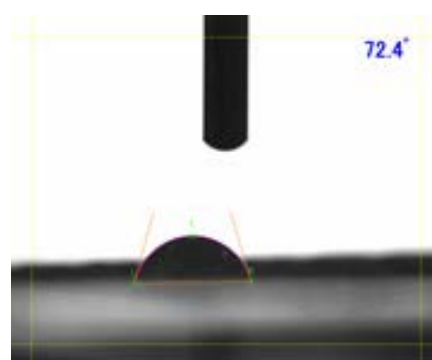


図15 大気によるプラズマ処理後の接触角

以上のように、プラズマ処理をしない布の接触角よりも、アルゴンと酸素の混合ガスや大気雰囲気中でプラズマ処理したものの接触角が低下するという結果が得られた。そこで、アルゴンと酸素の混合比を変化させ、送りスピードを 1m/min の条件でプラズマ処理した結果、接触角は 6.9° となった(図16)。

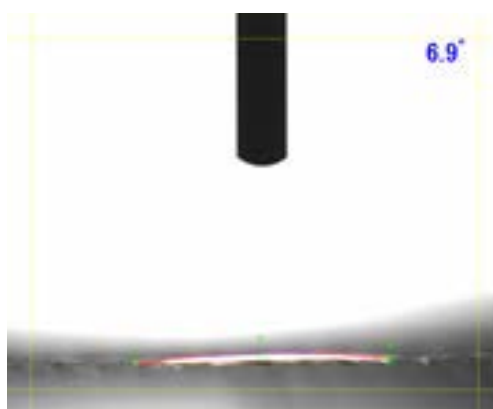


図16 アルゴンと酸素の混合比を最適化した場合の接触角

アルゴンと酸素の混合ガスを用いて送りスピード 1m/min の条件で布を大気圧プラズマ処理することで親水化（接触角 6.9°）可能であることが分かった。一方、実用化のためには高価なアルゴンの使用量削減、送りスピード増加による生産性の向上が課題としてあげられる。

そこで、大気圧プラズマ装置の電源容量の向上、乾燥空気の使用による最適なガス流量の見直しなどを行った。その結果、乾燥空気を用い、送り速度を 10m/min にして大気圧プラズマ処理することによって接触角 36.4° まで親水化することができた（図 17）。

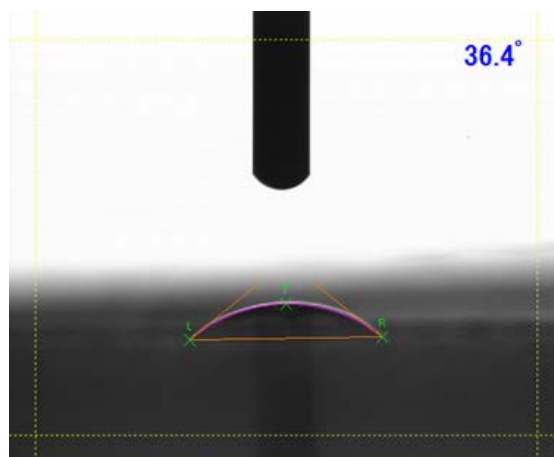


図 17 乾燥空気を用いて流量を最適化した場合の接触角

（７）繊維表面の油剤除去及び親水化の方法選定 <高木綱業>

（１）～（６）の検討結果を表 2 にまとめた。この結果から、いずれの方法でも油剤の除去が可能であるが、１ラインで工程を完了することができる光クリーニングによる紫外光照射法と大気圧プラズマ法について、樹脂の被覆構造と合わせて検討する。

表 2 油剤除去の方法と結果

実施機関	油剤除去の方法	油剤除去	１ラインで工程完了	評価
高木綱業	(1)洗剤洗浄	可	不可	－
高木綱業	(2)加熱水蒸気	可	不可	－
産総研	(3)(4)光クリーニング	可	可	○
産技センター	(5)温水洗浄	可	不可	－
産技センター	(6)大気圧プラズマ	可	可	○

2-4 樹脂被覆

開発するロープには“耐摩耗性の向上”と“屈曲寿命の延長”の両立が求められている。そこで、ダイニーマセカンドヤーン（セカンドヤーン）に対する樹脂の被覆方法の最適化について取り組んだ。

（１）樹脂選定 <高木綱業、産総研、産技センター>

事業開始前の試験において、ロープの被覆に適する 14 種類の樹脂（A～N）が選定された。そして、これらの樹脂を用いて摩耗試験、剥離試験、樹脂塗布量試験を行い、樹脂を D、F、N に絞り込んだ（樹脂 D を改質し硬化させたものが N である）。

（２）水系コート樹脂の改良 <高木綱業>

ラボベースの試作装置と平成 27 年度に導入した連続試作装置による試作品について、両者の評価結果が異なることが判明した。そこで、被覆構造を含めた樹脂の改良を行うことにした。樹脂メーカーと共同で、硬度と柔軟性を考慮しブレンド量などを調整して改良し、F、N（硬度により N-1、N-2 とする）、K' を含む 14 種類の樹脂を新たに選定した。

（３）樹脂選定の絞り込み試験 <産総研、産技センター>

産総研では、高木綱業から提供された樹脂（14 種）について、樹脂被覆量の検証及び疑似海水摩耗試験による樹脂選定を目的としたスクリーニングを行った。全ての樹脂において、親水化後のセカンドヤーンへの被覆量が、未処理のセカンドヤーンよりも多いことが確認された（図 18）。

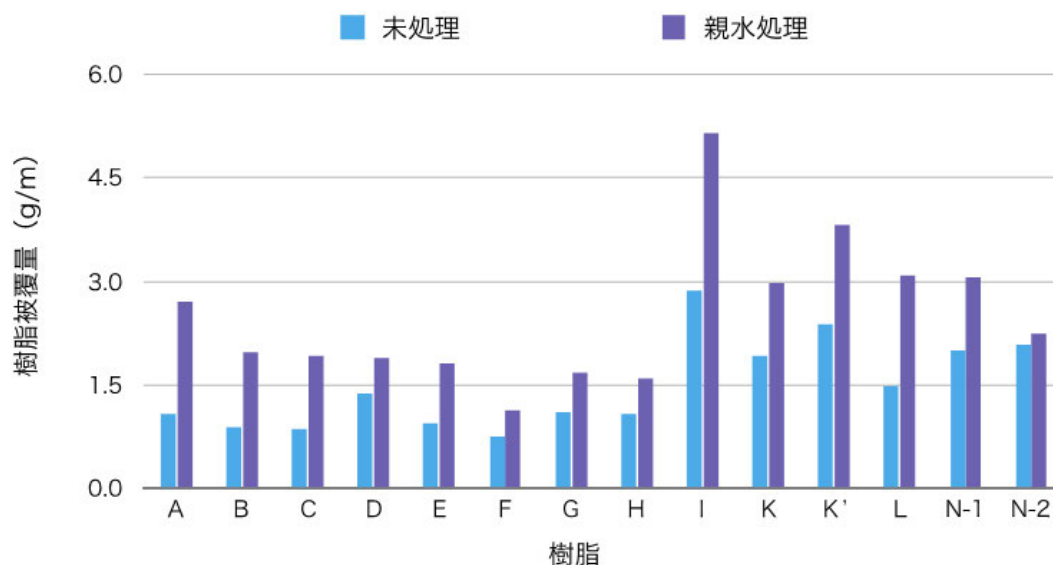


図 18 セカンドヤーンの親水化の有無による樹脂被覆量の差

また、疑似海水による摩耗試験において、短期試験（24 時間）及び長期試験（7 日間）にて各被覆試料を比較した結果、親水化セカンドヤーンに樹脂を被覆した後に加熱した試料は樹脂残存率が高いことが分かった（図 19, 20）。樹脂被覆量、短期・長期疑似海水摩耗試験によるスクリーニングの結果、F、N-1、N-2 を最終候補として選定した。

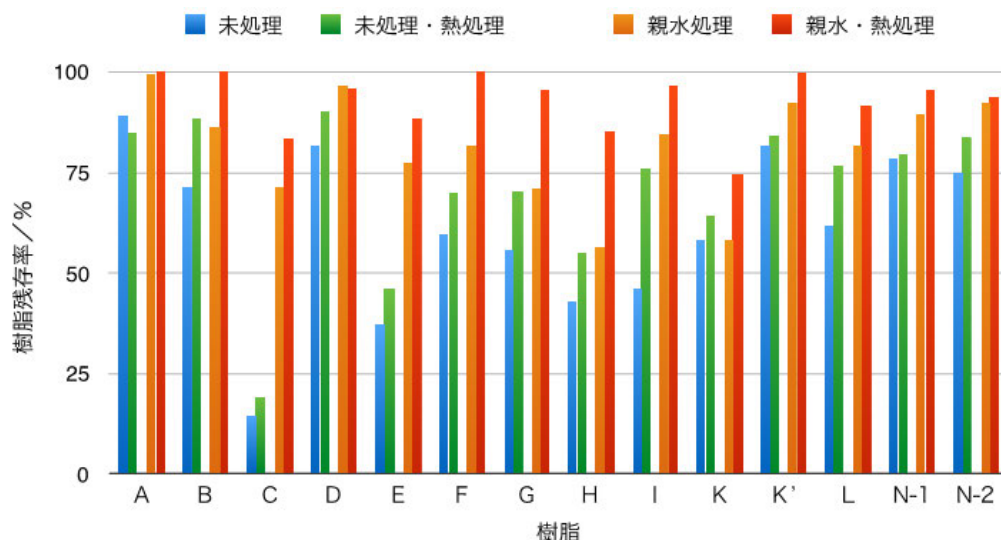


図 19 樹脂被覆セカンドヤーンの短期疑似海水摩耗試験の樹脂残存率

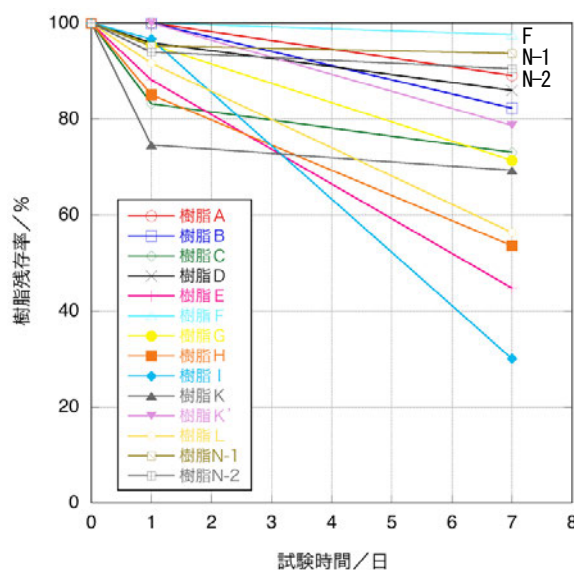


図 20 樹脂被覆セカンドヤーンの短期・長期疑似海水摩耗試験後における樹脂残存率比較

産技センターでは、ロープの被覆に適した樹脂選定作業に際し、作業効率を上げるために小型実験機を用いて大気圧プラズマ処理を実施した。そして、大気圧プラズマ処理後のセカンドヤーンの表面に、ラボスケールで樹脂水溶液への浸漬（DIP）を行うことで樹脂を被覆した。得られた樹脂被覆セカンドヤーンの物性評価（密着性などの相対比較）を行い、高木綱業と共同で、F、N-1、N-2 を候補として最終選定した。

(4) 樹脂被覆の評価 <産総研>

セカンドヤーンについて、表面改質試料及び樹脂被覆試料における接触角による表面濡れ性評価、光学顕微鏡による形状評価、XPS による最表面分析、及び FT-IR による表面官能基改質評価を行った。

特に、樹脂被覆セカンドヤーン及び疑似海水摩耗試験試料の顕微 FT-IR（通常と比較して微小領域観察及びマッピング解析が可能）による断面解析を行うことにより、被覆樹脂及び樹脂浸透の評価を行った。未処理セカンドヤーン及び親水化セカンドヤーン試料における樹脂由来ピークのマッピング解析を行ったところ、親水化セカンドヤーンは被覆樹脂が内部まで浸透していることが明らかとなり（図 21a, b）、さらに疑似海水摩耗試験後においても親水化セカンドヤーンは未処理セカンドヤーンと比較して樹脂が残存していることが明らかとなった（図 21c, d）。本結果からもセカンドヤーンへの樹脂被覆においては、表面改質が有効であることが確認された。

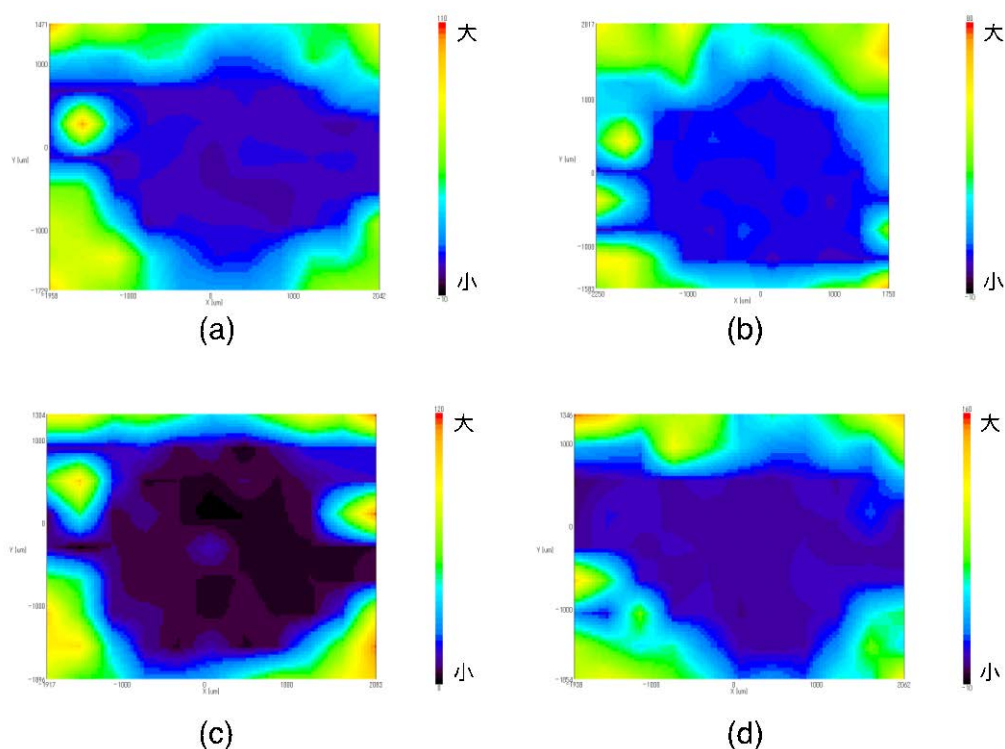


図 21 樹脂被覆セカンドヤーン [(a) 未処理, (b) 親水化] 及び疑似海水摩耗試験サンプルの顕微 FT-IR 断面解析結果 [(c) 未処理, (d) 親水化]

(5) 表面改質処理の評価 <産技センター>

産技センターにおいて大気圧プラズマ処理したセカンドヤーンと被覆樹脂との密着性が高いことが、高木綱業における密着性試験により確認された。そこで、大気圧プラズマ処理による表面改質がダイニーマ原糸（原糸）を構成するダイニーマ繊維（繊維）に及ぼす効果について分析した。

繊維の走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた観察

大気圧プラズマ処理は、原糸から取り出した1本の繊維に対して連続試作装置と同じ条件で2回行った。未処理の繊維と大気圧プラズマ処理を2回行った繊維のSEM画像を図22と図23にそれぞれ示した。両者を比較した結果、大気圧プラズマ処理の有無による繊維の表面形状の差は観察されなかった。

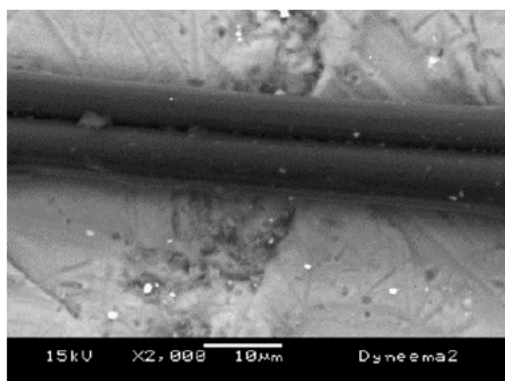


図22 未処理の繊維表面

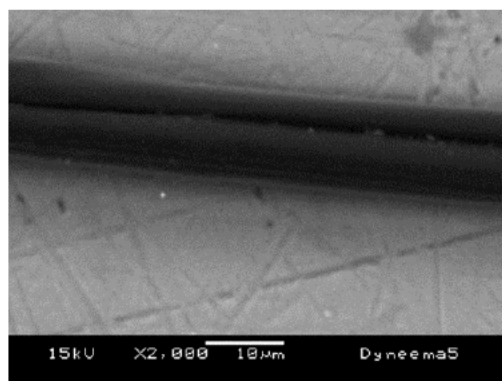


図23 大気圧プラズマ処理を2回行った繊維表面

繊維の原子間力顕微鏡（SPM）を用いた観察

繊維に及ぼす大気圧プラズマ処理の影響の有無をさらに調べるため、SPMを用いて微視的な領域を観察した。SPMによる観察領域の一例を図24に示した。

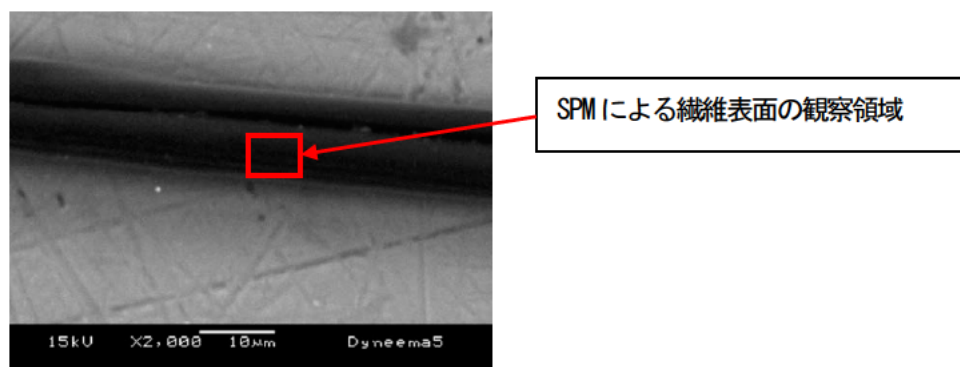


図24 SPMによる繊維表面の観察領域

ここで、原糸から繊維を1本取り出し、連続試作装置と同じ条件で大気圧プラズマ処理を1回処理したもの、2回処理を繰り返したもの、及び未処理のものについてSPMによる形状測定を行った。測定結果を、図25～27に示した。

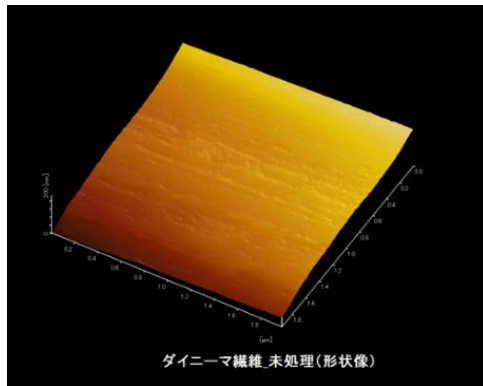


図 25 未処理の繊維表面

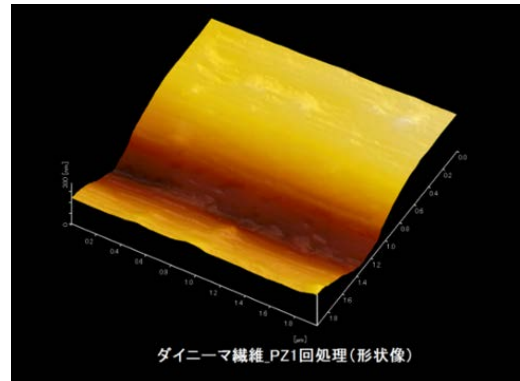


図 26 大気圧プラズマ1回処理の繊維表面

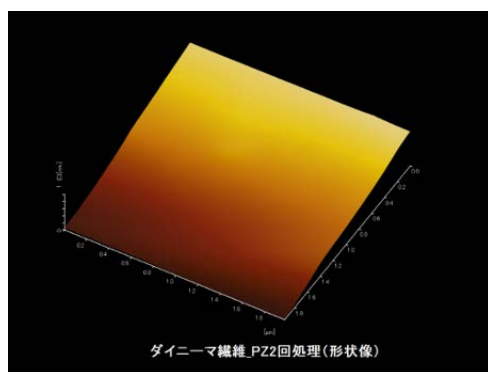


図 27 大気圧プラズマ2回処理の繊維表面

未処理のもの（図25）と大気圧プラズマ1回処理のもの（図26）を比較すると、大気圧プラズマ1回処理のものは、未処理のものに比べて表面の細かいナノレベルの筋状の凹凸が減少（平滑化）していることが分かった。また、大気圧プラズマ1回処理のもの（図26）と2回処理のもの（図27）を比較すると、2回処理のものが1回処理のものに比べて表面の細かな筋状の凹凸が、さらに減少（平滑化）していることが分かった。このように繊維の極表層のナノレベルの凹凸部分については、大気圧プラズマ処理の影響が出ることが分かった。

顕微 FT-IR 装置を用いた ART 法での分析について

次に繊維を 1 本取り出し、連続試作装置と同じ条件で大気圧プラズマ処理を 1 回処理したものと、2 回処理を繰り返したものの、及び未処理の繊維について顕微 FT-IR 装置を用いて繊維表面の変化を ATR 法で分析した。分析結果を図 28 に示した。

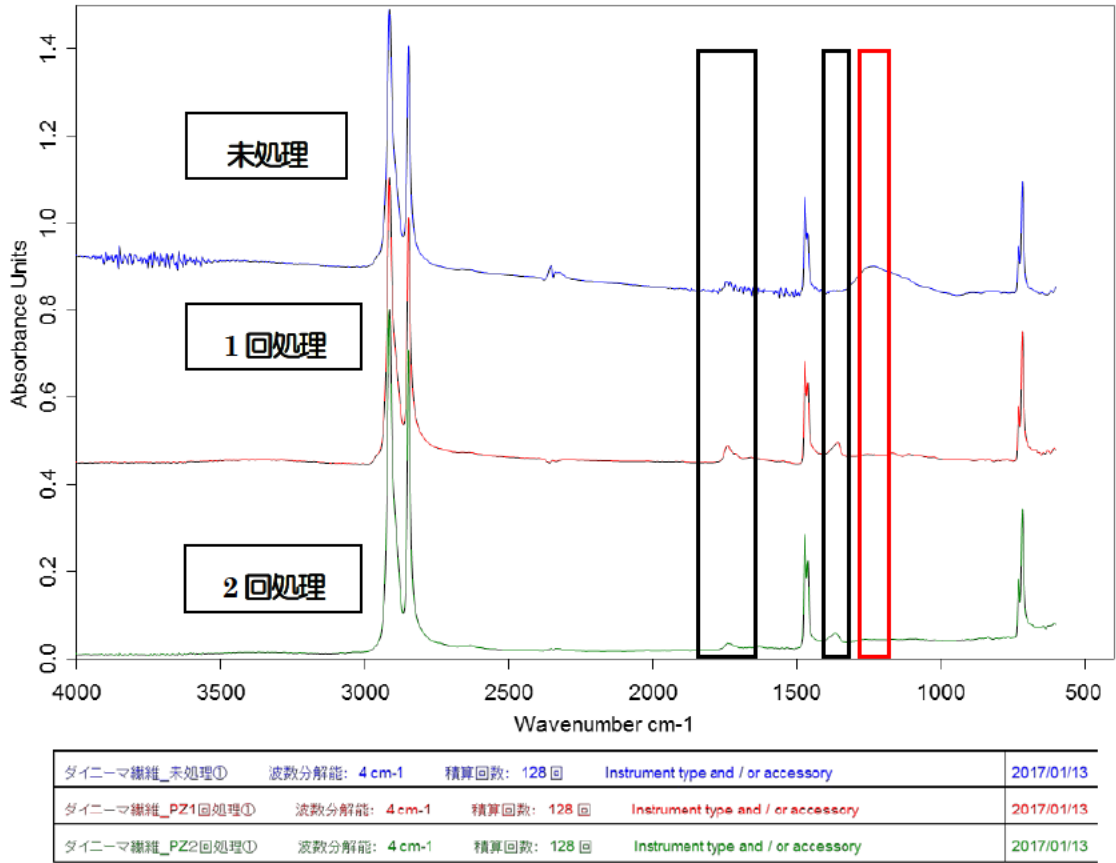


図 28 繊維の ATR 法での分析結果

未処理の繊維のチャートには、繊維表面に塗布された油剤由来のエーテル結合のピークが検出された。これに対して、大気圧プラズマ 1 回処理と 2 回処理の繊維のチャートには油剤由来のピーク（図中赤四角印）は消失し、酸素官能基由来のピーク（図中黒四角印）が検出された。

以上のことから、繊維を大気圧プラズマ処理した場合、繊維自体に大きな物理的ダメージを与えることなく、油剤の除去と酸素官能基の導入ができることが分かった。そして、このような表面改質が可能になることで、繊維と被覆樹脂との密着性向上が期待できると考えられた。

(6) 繊維表面の撥水化 <産総研, 高木綱業>

油剤を除去した布についてフッ素官能基化処理による撥水化を試みた。具体的には油剤を除去した布をフッ素含有アゾ化合物処理した後に紫外光を照射して改質した。フッ素官能基化処理前後の布の XPS スペクトルを比較した結果、処理後には新たに F1s ピークが観察され (図 29)、また C1s スペクトルにおいてはフッ素官能基に由来する CF_2 及び CF_3 基の存在が確認された (図 30)。表面の濡れ性を評価するため布の接触角を測定した。油剤除去後の布はポリエチレン基材由来の接触角 (91°) を示し、フッ素官能基化処理後の布は接触角 (120°) となった。フッ素官能基化によって撥水性が向上した。

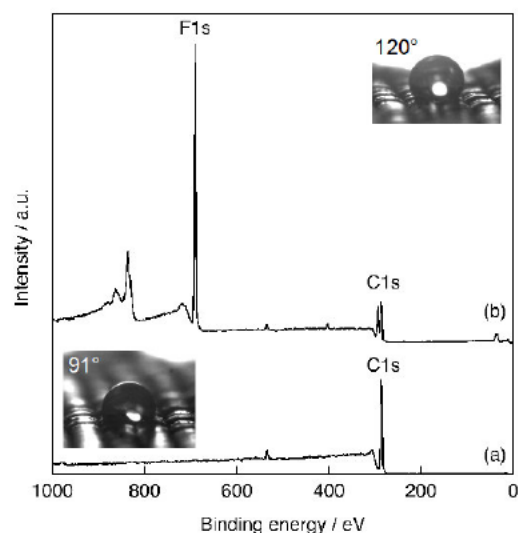


図 29 布の XPS スペクトルと接触角
[(a) 油剤除去後, (b) フッ素官能基化処理後]

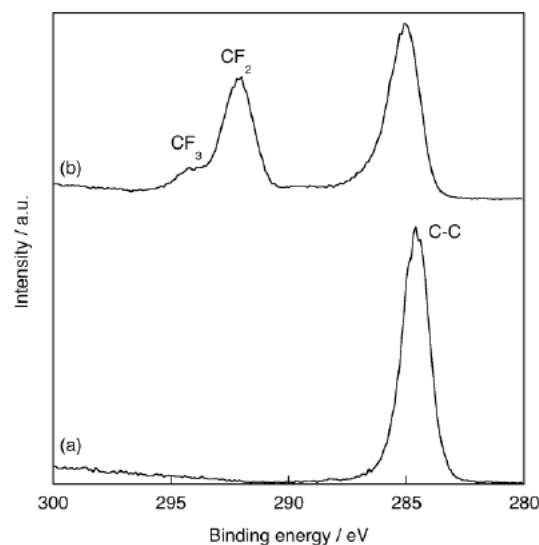


図 30 布の XPS C1s スペクトル
[(a) 油剤除去後, (b) フッ素官能基化処理後]

続いて、フッ素官能基化セカンドヤーンに汎用フッ素樹脂を被覆した。未処理セカンドヤーンと比較して、フッ素官能基化セカンドヤーンはフッ素樹脂被覆量が増加していることが確認された (図 31)。

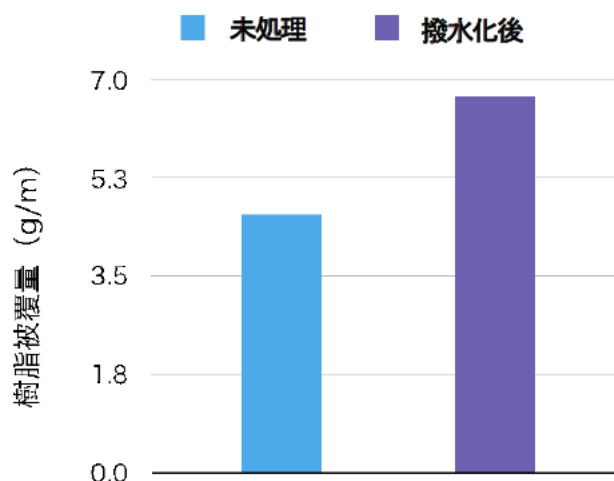


図 31 セカンドヤーンの撥水化の有無によるフッ素樹脂被覆重量の差

また、長期疑似海水摩耗試験においてもフッ素官能基化セカンドヤーンへの樹脂被覆試料は樹脂残存率が高いことが明らかとなった（図 32）。

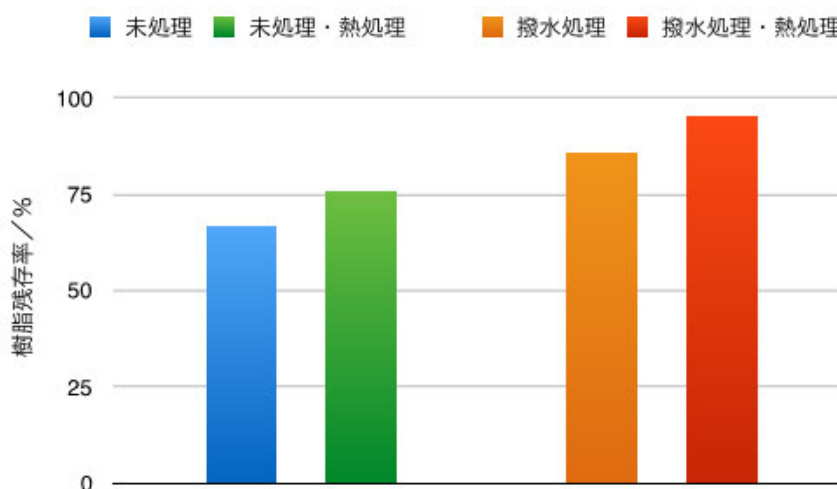


図 32 フッ素樹脂被覆セカンドヤーンの長期疑似海水摩耗試験後の樹脂残存率

以上のことから、紫外光照射によってセカンドヤーン表面を撥水化し、続いてフッ素樹脂を被覆することで、ヤーン表面と樹脂との接着性が高まることがわかった。これは、撥水性のあるトップコート樹脂のみで繊維を被覆することが効果的であることを示している。

（7）繊維への樹脂被覆方法の確立 ＜高木綱業＞

2-3、2-4（1）～（6）までの結果を表 3 にまとめた。本研究開発では、紫外光照射法と大気圧プラズマ法について、樹脂の被覆構造、機械装置の導入必要性、及び樹脂のコストを検討した結果、繊維の表面改質方法として大気圧プラズマ法を用いた“単層（ブレンド）”を主たる候補とした。事業化の際にはロープの要求仕様に適宜対応する必要があるため、“2 層”及び“トップコートのみ”の構造も並行して研究を継続する。

表 3 樹脂被覆構造と表面改質方法

コート	単層（ブレンド）	2層	トップコートのみ
樹脂被覆構造			
表面改質方法	プラズマ	アンダー→プラズマ トップ→紫外光	紫外光
特徴	・処理が1回で良いため量産向き ・工程が少ない ・樹脂を混ぜることで撥水性あり ・導入コストが最も低い	・両方の良い利点が活かされる ・工程が増えるが、最も品質が安定する ・導入コストが最も高い	・処理が1回で良いため量産向き ・工程が少ない ・密着性は良い ・導入コストは単層より高く、2層より低い
樹脂	F,N-1,N-2	N-1 + フッ素樹脂	フッ素樹脂

2-5 連続試作装置の製作 <高木綱業、産技センター>

これまでの試験結果を実用化につなげるため、平成 27 年度に本事業で高木綱業のさぬき工場へ導入した装置について、平成 28 年度に改造を加え連続試作装置を完成させた。本連続試作装置の改造は、ダイニーマロープ（ロープ）の油剤除去と親水化を行うプラズマ照射法による生産方法を採用しているため、産技センターの技術指導のもと実施した（図 33）。

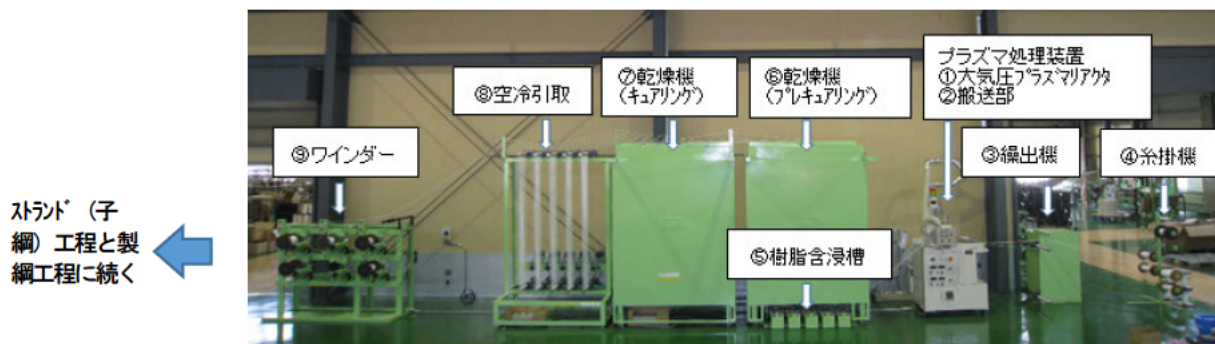


図 33 連続試作装置

2-6 製綱 <高木綱業>

連続試作装置で製作した複合化ヤーン（樹脂を被覆したセカンドヤーン）を、高木綱業の持つノウハウ技術を用いて撚り合せ、フィールド試験用のロープを製綱した。

2-7 特性評価 <高木綱業、産総研>

選定した樹脂及び複合化方法を用いて製作した試作ロープの接着力、耐摩耗性、屈曲寿命について評価するため、（１）～（４）の各特性評価試験を実施した。

（１）耐摩耗試験、強度試験（耐摩耗残存強度試験）<高木綱業>

海水中での耐摩耗性を評価するため、摩耗処理装置（写真 3）に、海水、研磨剤、プラズマ処理で樹脂被覆したセカンドヤーンを投入して 5 時間の摩耗処理を行った後、アムスラー型引張試験機（写真 4）で強度測定した。残存強度は、摩耗試験前のセカンドヤーンの強度を 100%とし、それぞれの樹脂について摩耗試験後に残存している強度を測定した。



写真 3 摩耗処理装置（高木綱業所有）



写真 4 アムスラー型引張試験機
（高木綱業所有）

評価結果を図 34 に示した。選定したすべての樹脂について、当初の目標である耐摩耗性数値は 3 倍以上となった。残存強度は高い順に F>N-1>N-2 となった。この順位は樹脂の硬度の順位と同じであることから、耐摩耗性は硬度の高い樹脂ほど高くなることが分かった。

※試験時間が 20 時間を
超えると未処理セカン
ドヤーンは、残存強度が消失す
るため 20 時間まで測
定。

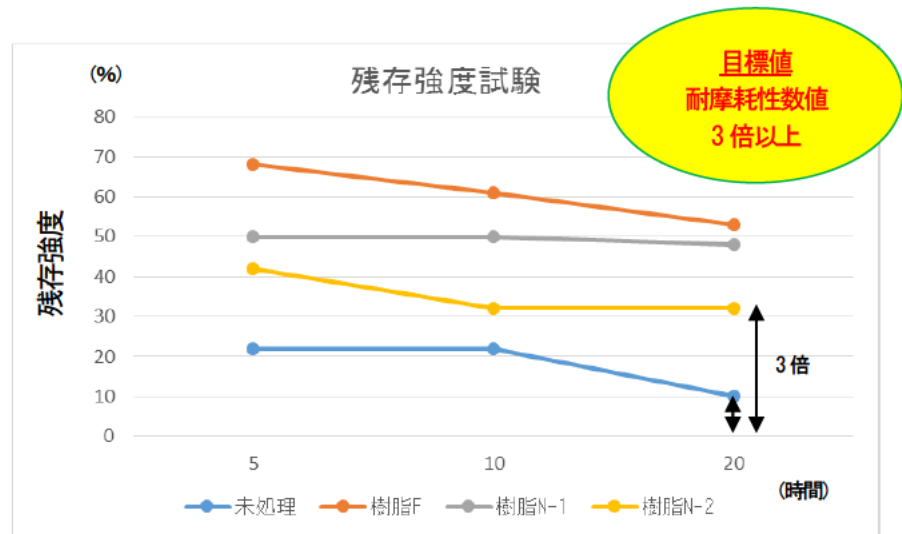


図 34 耐摩耗残存強度試験の結果

(2) 屈曲試験 (耐屈曲疲労性能試験) <高木綱業>

耐屈曲疲労性を評価するため、高木綱業所有の繰返し屈曲試験機を用いてプラズマ処理で樹脂被覆したセカンドヤーンを評価した。試験方法は、試料を装置にセットして破断までの回数を確認した。耐屈曲疲労性能試験の様子 (写真 5) と試験結果を表 4 に示した。結果は 3 回実施した平均値である。

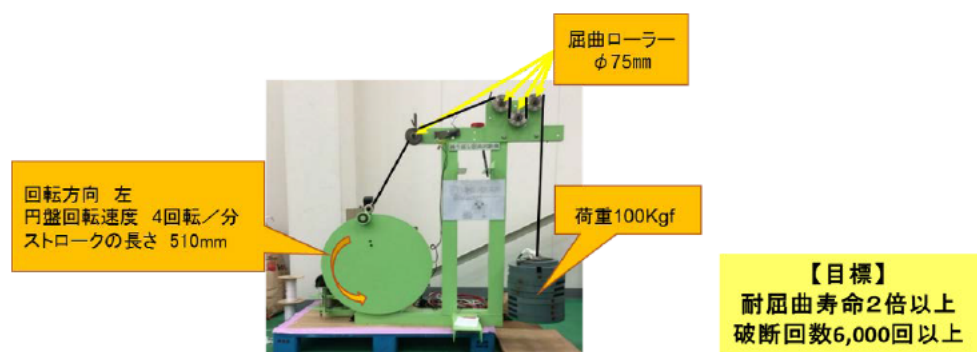


写真 5 繰返し屈曲試験機を用いた耐屈曲疲労性能試験

表 4 耐屈曲疲労性能試験の結果

サンプル No.	油剤	樹脂被覆の有無	屈曲疲労回数
01	有	無	3,001回
02	無	無	2,307回
03	無	有(樹脂D)	7,226回
04	無	有(樹脂F)	4,315回
05	無	有(樹脂N-1)	4,706回
06	無	有(樹脂N-2)	4,468回

屈曲寿命 2.4 倍
 Dを改質して硬化させた
 屈曲寿命 1.6 倍

表 4 の試験結果から、未処理のセカンドヤーン No. 01 と油剤除去後に樹脂 D を被覆したセカンドヤーン No. 03 を比較すると、屈曲寿命は 2.4 倍となった。(ただし、樹脂 D は耐摩耗性が低いため使用不可) また、No. 01 と樹脂 D を改良し硬くした樹脂 N-1 を樹脂被覆したセカンドヤーン No. 05 を比較すると、屈曲寿命は 1.6 倍であった。

このことから「樹脂の硬度を柔らかくすることで耐屈曲性が高まる」という仮説が成り立つと推測された。今後樹脂 N-1 をさらに改良することで、当初の目標値である屈曲寿命 2 倍以上を達成できる見込みがついた。

(3) 接着強度試験 MD 法 (改) 接着強度測定樹脂引抜試験 ＜高木綱業，産総研＞

樹脂とロープの接着力を評価するため、新たに考案した接着強度試験を実施した。試験方法としては、セカンドヤーンにプラズマ処理をしたものとしなかったものに、樹脂 N-1 (“単層 (ブレンド)”) に使用予定) をコーティングした試料を使用して引抜試験をして、ヤーンが樹脂 N 層との界面で抜けたときの負荷を測定した (図 35)。

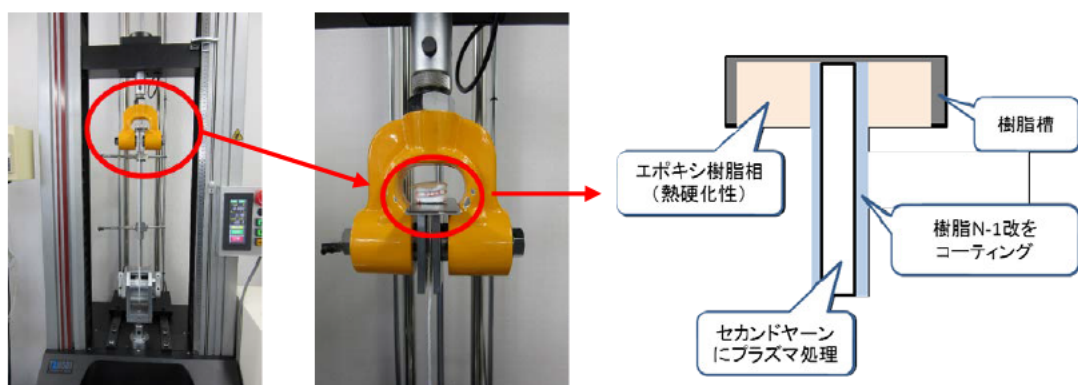


図 35 接着強度測定樹脂引抜試験の方法

1 回目を実施した試験で、セカンドヤーンが引き抜かれた様子を写真 6, 7 に、負荷の測定結果を図 36, 37 に示した。

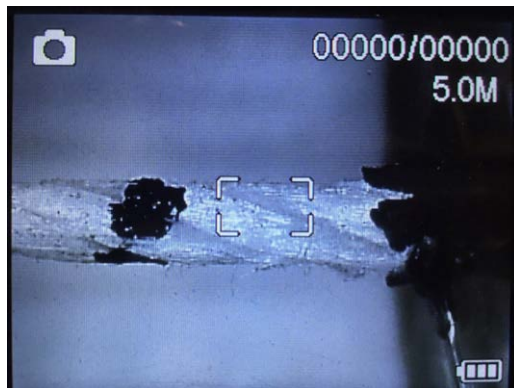


写真 6 樹脂 N-1 プラズマ処理有



写真 7 樹脂 N-1 プラズマ処理無

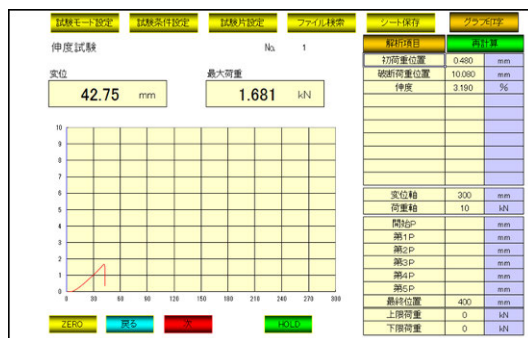


図 36 樹脂 N-1 プラズマ処理有



図 37 樹脂 N-1 プラズマ処理無

樹脂 N-1 のプラズマ処理有、無のセカンドヤーンについて各 2 回ずつ、合計 4 回行った結果、全ての試験でヤーンは破断せず、樹脂相からセカンドヤーンが約 4 mm 引き抜かれた。この数値から、接着強度を算出した（表 5）。

表 5 樹脂 N-1 の接着強度

	プラズマ処理有	プラズマ処理無
1 回目	22MPa	19MPa
2 回目	22MPa	19MPa
平均	22MPa	19MPa



以上の結果から、プラズマ処理を行ったセカンドヤーンに樹脂を被覆した場合、ロープとその被覆樹脂との接着力が 20MPa 以上であることを確認した。当初の高度化目標値は達成された。

(4) 耐久性試験 ＜高木綱業＞

ロープの強度が低下する条件を確認し耐久性能を推測するため、樹脂の熱劣化加速試験（一般的に樹脂の耐久性の目安を求める際に使用される）を実施した（写真8, 図38）。

試料は 40℃前後、75℃前後を各 2 回ずつ 500 時間で測定した。試験結果を図 39 に示した。



写真8 熱劣化加速試験の様子

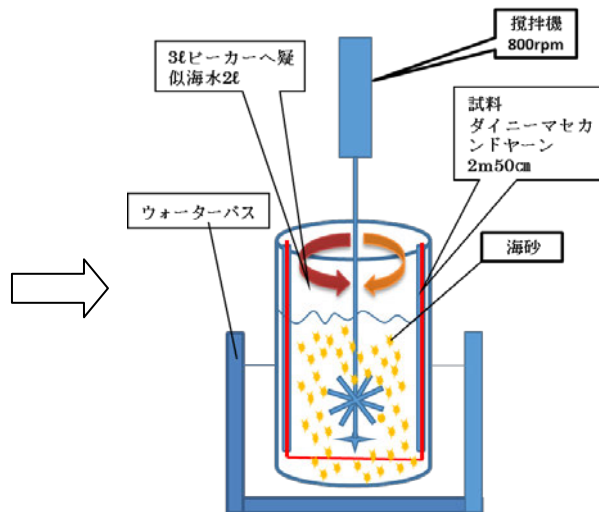


図38 熱劣化加速試験の模式図

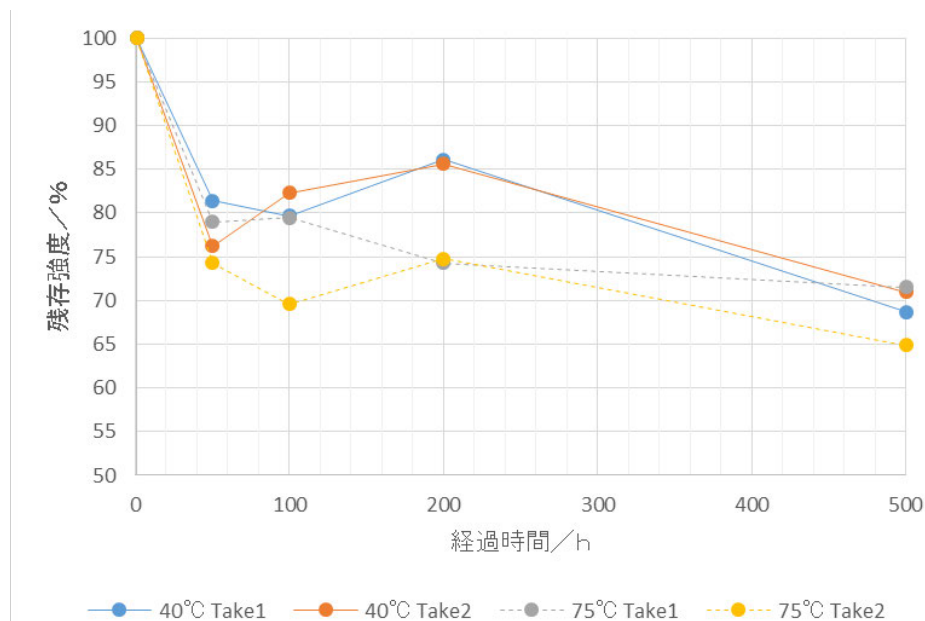


図39 熱劣化加速試験の結果

500 時間まで実施したところ、最大で 35%程度まで残存強度の低下が見られた。耐久性を正しく評価するためには、1,000 時間以上の結果が必要となるため、引き続き補完研究として継続実施する。

2-8 実海域での実証試験

(1) 事前実証試験 <高木網業>

期 間：約6ヶ月間（H 28 年3月24日～9月13日）

場 所：香川県水産試験場（香川県高松市）

内 容：試作ロープが実証試験に供することができるか確認するため、事前の実証試験を行った。

4種類のロープ（※）を準備し、ロープを小割生簀（6m×6m）に約6ヵ月間設置した。

試験期間終了後、設置前後の残存強度を測定し、使用前の残存強度との比率を算出した強度保持率を比較した（表6）。



写真9 設置した小割生簀



写真10 撤去後のロープ

表6 事前実証試験の結果

サンプル No.	素材	ロープの構成	使用前の 強度	残存 強度	強度 保持率
①	ダイニマ	セカンドヤーンは表面改質及び樹脂被覆なし	118kN	103kN	87%
②	ダイニマ	セカンドヤーンは表面改質後、樹脂Fで被覆	118kN	109kN	92%
③	ポリエチレン	汎用の水産用ロープ	33kN	28kN	84%
④	ポリエチレン			29kN	87%

（※）試験で用いたロープの直径は18mmである。残存強度試験の結果は、ロープの太さを変えることにより変化する。今回18mmの強度が118kNであり、実用化レベルの40mmを用いると833kNを超えることが推算できる。

事前実証試験の結果から、ダイニマセカンドヤーンを用いて樹脂被覆を行うことで、ロープの強度保持率が高まる傾向が見られた。次の実証試験では、さらにサンプル数を増やして実施することとした。

(2) 実証試験 <高木網業, 産総研, 産技センター>

期 間：約3ヶ月間（H28年10月26日～H29年1月26日）

場 所：田島漁協（広島県福山市）

内 容：田島漁協の所有する7箇所の小割生簀（15m×10m）に樹脂の種類や被覆方法を変えた10種類合計14本のロープ（※）を準備し、約3ヶ月間海中に設置した。設置前後の残存強度を測定、使用前の残存強度との比率を算出した強度保持率を比較した（表7）。



写真11 設置した小割生簀



写真12 撤去後のロープ

表7 田島漁協での実証試験結果

サンプル No.	プラスマ 処理	樹脂の種 類	樹脂被覆 構造	残存強度	強度保持 率
1	無	無	無	97kN	82%
2	有	無	無	95kN	80%
3	無	F	単層	115kN	97%
4	有	F	単層	118kN	100%
5	無	N-1	単層	116kN	98%
6	有	N-1	単層	120kN	101%
7	有	N-1 フッ素	2層	121kN	102%
8	無	N-2	単層	116kN	98%
9	有	N-2	単層	117kN	99%
10	有	フッ素	トップコート のみ	120kN	101%

（※）ロープの直径は18mm、長さ100mのもの。投入前の強度は全て118kN。

樹脂被覆がないもの（No. 1, 2）は、強度保持率は20%程度低下した。これに対し、樹脂被覆があるもの（No. 3～10）は、ほとんど強度が低下しなかった。今回は、試験期間が3ヶ月間と短かったため、樹脂の種類や構造による明確な差異は見られなかった。以上の結果から、今後は更に長期間の試験を行い、耐久性能を明確にしていき、コスト面も考慮して用途に合った樹脂と被覆方法を検討していく。

2-9 販路開拓活動 <高木綱業>

(1) スタンダード化のための知財戦略

- ・平成28年 6月 高木綱業、産総研及び香川県（産技センター）共同で国際特許出願（PCT出願）
- ・平成28年12月 米国及びヨーロッパ（EPO）を移行国として選択
今後審査を経て承認予定 順次他国にも移行予定

(2) 学会発表

平成28年9月、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）にて開催された第77回応用物理学会秋季学術講演会にて「カーボン系材料の光化学修飾法を利用した海洋構造物係留用複合化高機能繊維ロープの開発」として産総研より発表（共同研究）。

(3) 市場展開への動き

現在、高木綱業では以下の5つの項目について展開を進めている。

- ・川下企業のニーズに合わせた樹脂被覆ロープの改良
- ・量産化体制の整備
- ・国際規格の確立に向けた取り組み（特許出願、学会発表など）
- ・各種展示会などへの出展
- ・市場へのサンプル投入、評価

第3章 全体総括

本研究開発事業では、軽量で高強度な超高分子量ポリエチレン繊維を主材として用い、当該繊維の耐摩耗性や屈曲性を向上した耐久性と柔軟性がともに優れた複合化繊維を開発し、当該繊維を用いた係留ロープの製造技術の開発を実施した。研究開発の成果は次のとおりとなった。

○基本素材となる超高分子量ポリエチレン繊維の撚糸、撚糸されたヤーン表面からの収束剤である油剤の除去、油剤が除去されたヤーンへの表面改質を経た樹脂被覆、及び樹脂被覆されたヤーンの製綱の各工程を最適化することによって、耐久性と柔軟性を共に有するロープの製綱条件を見出した。

○具体的には、被覆樹脂とロープの接着力は20MPa以上、耐摩耗性については樹脂被覆のない繊維による同径ロープの3倍以上、屈曲寿命については、樹脂被覆のない繊維による同径ロープの1.6倍（樹脂を改質することで2倍以上になる目途がついた）の結果を持って技術的目標値をほぼ達成したことと、高木綱業における撚糸関連の技術開発のデータベースを総合して、「従来の係留に用いられている鋼製チェーンと同等の強度を有し、かつ使用可能期間（耐久性）が2倍以上」という高度化目標を達成した。

○広島県田島漁協の小割生簀において、本研究で得られた種々のロープを用いて実証実験を行った。その結果、ロープの強度保持のためにはヤーンへの樹脂被覆が有効であることが明らかとなった。撚糸と製綱の条件に対するロープの強度保持率についての相関関係の明確化など実用化に必要なデータの獲得のため、更なる長期的な実証実験を実施していく計画である。

今後は、用途に合わせたロープの製造ラインの構築、製品の標準化、川下企業との連携を推進し、早期の事業化を目指していく。