

目的別テーマ：ハイパフォーマンス/ハイブリッド繊維の開発

研究テーマ

15-5-2：レーザー加熱延伸によるハイパフォーマンス繊維の開発

ABSTRACT

Monofilaments of some materials were drawn continuously under heating by CO₂ laser irradiation. The structure and properties of the drawn filaments were mainly analyzed by tensile test, wide-angle x-ray diffraction, refractive index, and thermal shrinkage measurements. Poly(vinylidene fluoride) monofilaments having 200 - 700 μm diameter were drawn continuously under heating by CO₂ laser irradiation. The structure and properties of the filaments obtained from various diameter and draw ratio were analyzed by tensile test, wide-angle x-ray diffraction, refractive index, and thermal shrinkage measurements. When the drawing stress exceeds 100 MPa, the filaments obtained from 300 μm diameter filament shows obviously smaller strength than the filaments obtained from 200 μm filament. The birefringence unevenness in the cross-section of fiber also observed at the condition. The 1.0 GPa tensile strength was obtained by drawing 200 μm filament to the draw ratio of 6.0.

研究目的

炭酸ガスレーザーを照射して繊維を急速かつ均一に繊維を加熱・延伸することにより、高性能で均質な繊維・モノフィラメントを高速かつ安価に製造するシステムを開発する。

5年間の研究内容と成果

本研究では、PET, PA9-T, PP, PLLA/CL, PE, PFA, PVDF, PPSを対象素材とし、これらを既存の熔融紡糸装置もしくは圧縮成形・固相押出装置により繊維、モノフィラメント、スリットヤーン等の形態に予備成形後、レーザー加熱延伸システムにより延伸し、得られた繊維の構造・物性を解析した。従来のヒーター等を用いた加熱延伸との違いは、レーザーの熱放射によって急速かつ均一に繊維を加熱・延伸できるという点である。すなわち、熱伝達・熱伝導による加熱では繊維径が大きくなるほど繊維内温度差が大きくなるが、レーザー加熱では繊維内部まで瞬間的に加熱できる。レーザー照射直後、もっとも均一に繊維を加熱できる繊維の直径はレーザー波長(炭酸ガスレーザーは10.6 μm)に対する吸収係数によって決まる。本研究で用いたポリマーについてもとめたこの値を表1に掲げる。もちろんこの直径以上でも以下でも効果が無いわけではないが、この直径以下では熱伝達との差が次第に小さくなり、以上では次第に表面部のみが加熱されるようになる。表より、特にPEとPPで吸収係数が小さく、かなり太い繊維(というよりも丸棒)でさえ、一瞬で均一加熱できることが分かる。実際、直径2.5mmのPE丸棒を一定速度で下方向に送りながら周囲からレーザーを照射すると、レーザー照射により横一線の位置で融解するのが観察できる。

これまでの研究により分かったレーザー加熱延伸のメリットを説明する。

1. 急速加熱

光の進む速度は熱の進む速度と比較にならないほど速く、実質上無視できるほど短い時間(ピコ秒オーダー)で材料を加熱できる。熱分解の抑制などに応用可能である。

2. 均一加熱

レーザー光が吸収された時点で熱エネルギーに変わるため、フィラメント内部を直接加熱できる。特に太い繊維(モノフィラメント)などの生産に向いている。また生産性向上に寄与できる。

3. 自由度の高い温度制御

常に高温部から低温部に向かって流れる熱とは違い、光はレンズや鏡によって自由に進む向きを設計できるため、温度分布を比較的自由に制御できる。また、レーザー光の強度はミリ秒単位で精密に制御できるため、温度の時間変化も精密制御できる。特殊構造糸の製造や延伸過程のリアルタイム制御が可能である。

4. 優れた加熱効率

熱媒体なしで直接材料だけを加熱できるため、熱効率がよい。特に従来の延伸・熱処理工程では熱効率が1%にも満たないため、少なくとも一桁以上の改善が見込める。省エネルギーによる直接的なコスト削減だけでなく、廃熱処理のための換気・熱交換施設なども不要になる。また、1.の特徴である高速加熱と熱媒体を必要としないことがあいまって、加工装置をコンパクトにすることができ、運用コスト削減に寄与できる。さらに、製造条件の切り替え時間およびその際に生じる材料のロスも少なくできるため、多品種少量生産にも適している。

1, 2のメリットは、延伸繊維の品質向上や生産性向上につながり、3, 4は品質管理やコストパフォーマンスにおいて優位となるため、レーザー延伸は高性能で均質な繊維・モノフィラメントを高速かつ安価に製造するシステムであるといえよう。以下では、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の結果を紹介する。

PVDF モノフィラメントは吸水性がほとんどない、屈折率が水に近い、比重が大きい、耐光性に優れているという性質があり、主に釣り糸として使用されている。釣り糸のような太いフィラメントを製造する場合、延伸工程で繊維断面内に温度分布が生じやすくなり、力学物性の低下につながる。レーザー加熱延伸法は、延伸時の加熱方法をレーザーによる熱放射とすることで均一かつ急速に繊維を昇温でき、製品の品質向上や生産速度の向上が期待できる。本研究では、クレハ合繊㈱から提供された直径0.2 mm, 0.3 mm 及び0.7mmのPVDF モノフィラメントを炭酸ガスレーザーにより3倍～7倍まで加熱延伸した。また、直径0.2 mmモノフィラメントを4倍及び5倍延伸した試料は、172℃のグリセリン浴中で延伸倍率5.5～6.5倍まで再延伸した。延伸した試料について引張試験、広角X線回折、干渉顕微鏡による屈折率測定および熱収縮率測定を行った。図1に、レーザー延伸時の延伸応力と得られた試料の強度の関係を示す。延伸応力120MPa以下では、強度は繊維直径によらず直線的に増加するが、120MPa以上では延伸前試料の直径が太いほど強度が小さくなる。繊維断面推定温度計算より、試料直径0.2mm以上では繊維が太くなるほど延伸時の断面内温度差は大きくなることがわかっている。したがって、繊維直径が太くなるほど低温部分に応力が集中し、高倍率延伸において強度に直径依存が現れたと考えている。また、延伸前繊維の直径が太いものほど、延伸可能な最小延伸応力が大きい。これは、直径が大きいほど温度の低い“芯”が残り易いため、小さい応力では安定して延伸できないのではないかと考えている。直径0.2 mmの試料を6.0倍に延伸した試料の強度は1.0 GPaに達した。また、5.0倍延伸後6.0倍まで2段延伸することにより、繊維強度は1.15 GPaまで増加した。

レーザー加熱でさえも断面内温度差が顕著になる直径0.2mm以上のPVDF繊維では、レーザー照射前にプレヒートすることにより延伸直前の繊維断面温度分布差を小さくし、さらに力学物性を向上させることができると考えられる。また、他の素材においても、表1の直径よりも太い繊維をレーザー延伸する場合には、プレヒート+レーザー加熱が力学物性向上に効果的だと考えられ、生産されている多種多様な繊維にレーザー延伸技術の適応が期待できる。

表1 $\lambda_0 = 10.6 \mu\text{m}$ に対する吸収係数と最も効果的な繊維直径

| Polymer | Absorption Coefficient K $\times \text{mm}$ | Most Effective Fiber Diameter $/\text{mm}$ |
|---------|--|---|
| PE | 0.6 – 0.9 | 3 – 5 |
| PP | 1.9 | 2 |
| PFA | 6.2 | 0.5 |
| PPS | 8.4 | 0.3 |
| Nylon 6 | 10.7 | 0.3 |
| PA-9T | 10.7 | 0.3 |
| PET | 11.5 | 0.3 |
| PLLA | 14.3 | 0.2 |
| PVDF | 18.9 | 0.2 |

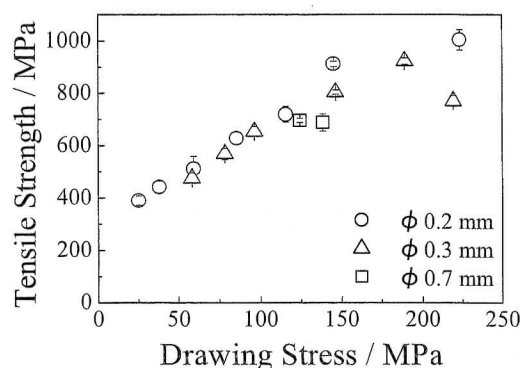


Fig.1 Dependence of tensile strength on drawing stress.