

シンジオタクチックポリスチレン繊維のレーザー加熱延伸

姫野 達也^{*1}・伊香賀敏文^{*1}・大越 豊^{*1,2,#}・金 慶孝^{*1}・田島 武治^{*3}・山口 秀明^{*3}

Laser-Heated Drawing of Syndiotactic Polystyrene Fiber

*Tatsuya Himeno^{*1}, Toshifumi Ikaga^{*1}, Yutaka Ohkoshi^{*1,2,#}, Kyoung Hou Kim^{*1}, Takeharu Tajima^{*3}, and Hideaki Yamaguchi^{*3}*

^{*1}Faculty of Textile Science and Technology

^{*2}Division of Frontier Fibers, Institute for Fiber Engineering, Shinshu University, 3-15-1, Tokida, Ueda-shi, Nagano 386-8567, Japan

^{*3}Idemitsu Kosan Co., Ltd., 3-1-1, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8321, Japan

Abstract: The laser drawing phenomena of syndiotactic polystyrene fiber was analyzed through a numerical simulation of fiber temperature profiles, and the structure and properties of laser-drawn fibers were compared with the results of contact heater-drawn fibers. The low oriented and amorphous as-spun fibers could be drawn steadily up to 5.0 times by laser-drawing with increasing laser power with the increase of draw ratio, while it could not be drawn over 4.4 times by heater-drawing. The fiber drawn over 4.4 times by laser-drawing showed saturating phenomena in birefringence, initial modulus, and elongation at break, while fiber strength solely continues to increase with draw ratio. As the results, higher maximum strength 400 MPa of laser-drawn fiber than 374 MPa of heater-drawn fiber, as well as higher toughness were obtained. In addition, laser-drawn fiber showed larger d-spacing along the lateral directions, larger crystallite size along the (002) direction, and higher melting temperature.

(Received 29 May, 2015 ; Accepted 11 August, 2015)

1. 緒 言

シンジオタクチックポリスチレン(Syndiotactic Polystyrene, 以下 sPS と略す)樹脂は、1985 年に出光興産株式会社で合成に成功し、1997 年に工業化した熱可塑性ポリマーである[1]。sPS 樹脂は、一般に用いられるアタクチックポリスチレン(aPS)の持つ低比重、低誘電損失、耐加水分解性に加え、結晶化することから耐薬品性に優れ、約 270℃ と高い融点を持つことから耐熱性にも優れている。一方で、現在 sPS の繊維は工業化されていない。この理由として、繊維にしたときの引張強度、弾性率等の引張特性が小さいことが挙げられる[2-4]。汎用合成繊維であるポリエチレンテレフタレートとポリアミドは 1GPa を超える引張強度を持つが、加水分解に弱い。一方ポリエチレンやポリプロピレンは軽量で加水分解に強く、引張特性と絶縁性にも優れるが、融点が低いため耐熱性に劣る。また、ポリフェニレンサルファイドやポリテトラフルオロエチレン等のエンジニアリングプラスチックは優

れた耐熱性と耐溶剤性を示すが、加工性が悪く、製造コストが高いという問題を抱えている。これらに対して、sPS 樹脂は軽量・安価であり、絶縁性、熱変形温度、耐溶剤性に優れ、しかも焼却した際の有害ガス発生が少ないという利点を持っている。したがって、引張特性さえ向上すれば、sPS 繊維には多くの用途展開が期待できる。

sPS 繊維は溶融加工が可能のため、溶融紡糸によって繊維化し、延伸・熱処理工程を経て製造するのが最も常識的であろう。このうち延伸工程は、繊維を適当な温度まで加熱して適切な倍率まで引き伸ばすことで分子鎖を配向・結晶化させ、繊維の力学物性や熱物性などを発現させる重要な工程である。しかし sPS の場合、通常使用されるヒーター加熱による延伸では、延伸可能な温度範囲および延伸倍率範囲が狭く、引張特性の向上を図るうえで障害となってきた。そこで本研究では、炭酸ガスレーザー光の照射によって繊維を加熱するレーザー加熱延伸法に注目した。

レーザー加熱延伸法は、PET や PP をはじめ、多くの繊維について適用した結果が報告されている[5-9]。炭酸ガスレーザーによって放射される光は波長 10.6μm の赤外線であり、多くの繊維材料で適度に吸収されるため、繊維内部を急速かつ均一に加熱することができる。このため、炭酸ガスレーザー光を照射して延伸することにより、外

corresponding author

*1 信州大学繊維学部

*2 信州大学国際ファイバー工学研究所

*3 出光興産株式会社

部からの熱伝達によって繊維を加熱するヒーター加熱と比較して、均一なネック延伸や高倍率まで安定した流動延伸が可能になる。前者は繊維構造形成のその場観察[10-13]や繊維直径の変動抑制[8]に利用され、逆に繊維直径を積極的に制御すること[14]にも利用できる。一方後者については、単体[15]もしくは電界紡糸との組み合わせ[16]による極細繊維の作製が報告されている。

本研究では、繊維強度向上に適した延伸方法と延伸条件について考察した。延伸方法としてはレーザー加熱延伸法と接触式ヒーターによるヒーター延伸法を適用し、それぞれについて延伸挙動と得られた繊維の構造および物性を比較検討した。この際、レーザー延伸時の繊維温度プロフィールおよび断面内温度分布を推定し、ヒーター延伸との違いについて考察を加えた。

2. 実験

2.1 試料

実験には出光興産株式会社製のsPSペレット90ZC(MFR 11g/10min, 重量平均分子量 20万)を用い、プラスチック工学研究所社製の二単軸押出機BT-30-S2-42-Lを用いて熔融紡糸した。ペレットはあらかじめ東京理科機器株式会社製の真空乾燥器VOS-451SD型により120°Cで12時間減圧乾燥した。熔融紡糸は、直径0.6mm, L/D=2の12holeノズルから吐出量0.46g/min, 310°Cで押出した樹脂を、熔融延伸倍率39倍, 60m/minで巻き取り、そのうち1本を分繊して延伸に供した。日本電産シンボ株式会社製の機械式テンションメータZF2-100を用いて測定した紡糸張力から算出した応力は0.12MPaである。得られたas-spun繊維の直径は $96 \pm 7 \mu\text{m}$ 、複屈折は-0.0057であり、広角X線回折像に非晶ハローしか観察されないことからほぼ非晶状態と見なせる。なお、あらかじめ上記より吐出量および巻取速度を増した条件でも試料を作製し、それぞれを最大倍率まで延伸し、得られた繊維の強度を比較している。その結果、上記の条件で得た繊維が最も延伸性に優れ、延伸後の繊維強度も最も大きかった。

2.2 延伸

レーザー延伸、ヒーター延伸ともに、送出口ローラーと巻取ローラーの速度差によって繊維を連続的に延伸した。炭酸ガスレーザービームは、ミラーで反射させることにより、繊維軸と垂直な平面内で互いに120°の角度をなす3方向から繊維に照射した。炭酸ガスレーザー発生装置は鬼塚硝子社製のPIN-30R型であり、定格出力30W、波長10.6 μm 、偏光状態はランダム、出射口でのビーム直径は公称5mm、ビームの拡がり角は1.0mradである。また、炭酸ガスレーザー光軸と同軸上にHe-Neレーザーを照射できるようになっており、レーザー光軸位置を微調整する際のガイド光として使用した。レーザー光強度のモニタリングには、カンタムエレクトロニクス社製TW-250型レーザーパワーメーターを使用した。一方ヒーター延

伸では接触式ヒーターにより繊維を加熱した。なお、接触部のヒーター長は225mmである。

いずれの延伸でも、定格100gfのテンションピックアップセンサーを装備したエイコー測器(株)社製のテンションメータHS-1500S型により延伸張力を測定すると共に、(株)KEYENCE社製 高速・高精度デジタル寸法測定器LS-7000およびLS-7010を用いて延伸前後の繊維直径をその場測定し、(株)KEYENCE社製NR-2000を介して平均回数128回、サンプリング周期100msでパソコンに取り込んだ。得られた延伸張力を、延伸後の繊維断面積で割ることで、延伸応力を算出した。

繊維の送出速度はいずれも4.0m/min、またいずれも安定したネック延伸ができた倍率範囲で行った。ヒーター延伸時のヒーター温度は110-140°C、レーザー延伸時のレーザー出力は各倍率で最も安定になる値(図1)とした。また、4.0-5.0倍にレーザー延伸した繊維について、送出速度2.0m/min、ヒーター温度170-250°Cで再延伸を行った。本研究の実験条件では、繊維の加熱に要する時間は数十ミリ秒と見積もられる[11]。したがって、いずれの実験条件でも、繊維はほぼ設定温度で延伸されていると見なせる。

2.3 CCDカメラ撮影

CCDカメラ画像を画像処理することにより、レーザー延伸時の延伸点位置を測定した。CCDカメラにはVictor社製TK-C1461型CCDカメラにOPTART社製TV-1M(倍率1倍)のテレセントリックレンズを取り付け、シャッタースピードは1/10000sとした。取り込んだ画像の分解能は1ピクセルあたり7.66 μm であった。

2.4 顕微鏡観察

オリンパス(株)製偏光顕微鏡BX51-33POCを用いて繊維の複屈折を測定した。測定温度は室温、浸漬液にはリン酸トリクレジルを用い、試料毎に各10本測定した。

2.5 広角X線回折

理学電気(株)製RU200B回転対陰極型X線発生装置および同社製ゴニオメーターPMG-GAを用いて、広角X線回折像および回折強度プロフィールを測定した。回折強度プロフィールの測定にはゴニオメーターPMG-RAN215505と繊維試料台を用い、光源には管電圧40kV、管電流150mAで発生させたCu-K α 線(波長0.15418nm)を用いた。

2.6 引張試験

公称応力-公称歪曲線を測定し、これから破断強度、破断伸び、初期弾性率を求めた。測定は(株)島津製作所社製のオートグラフAGS-X引張試験機に50Nのロードセルを装着して室温で行った。初期試料長は40mm、引張速度は40mm/minである。測定本数は12本とし、引張試験前の繊維1本毎に各3点、(株)KEYENCE社製デジタルマイクロスコープVHX-1000を用いて直径を測定した。なお、初期弾性率を求めた歪範囲は0.1-1.0%である。

2.7 熱機械物性の測定

Rigaku (株) 製 ThermoplusDSC8230 を用いて DSC 測定を行った。試料重量は約 2mg とし、各繊維を長さ 1mm 以下に切り刻んで粉末状にした後、アルミパンに封入した。温度範囲は室温から 300°C、昇温速度 10K/min、測定中は毎分 50ml の乾燥空気を流し続けた。また、SII ナノテクノロジー (株) 製 TMA/SS6100 熱分析レオロジーシステムを用いて熱収縮応力を測定した。温度範囲は室温から 300°C まで、昇温速度 5K/min、試料長は 10mm である。

3. 結果と考察

3.1 繊維温度

各延伸倍率に対するレーザーパワーと延伸点位置、および繊維温度の推定結果を図 1 に示す。延伸点位置は照射されるレーザービームの光軸位置を原点とし、繊維の走行方向を正方向として表示してある。また温度の推定には Okumura らの方法 [10] を用い、レーザー光の吸収および外力による塑性変形による昇温と熱伝達による冷却を考慮した。この際、レーザー光の吸収係数には 6.1/mm を用いた。この値は種々の厚さの sPS フィルムについて FTIR 測定を行い、CO₂ レーザー光の波長 (10.6μm) での吸光度のフィルム厚さに対する傾きから求めたものである。延伸倍率が大きいほどレーザー出力も大きくすることで、最大 5.0 倍まで安定的に延伸できた。一方ネック延伸点の位置は、延伸倍率 3.6 倍ではレーザー光軸付近にあるが、4.0 倍までに大きく上流側に移動し、それ以上でもさらに移動し続けて、ビーム端 (-2.5mm) に近づいた。レーザー出力が増したため、繊維が到達する最高温度は延伸倍率に対して単調に上昇し、延伸倍率 5.0 倍では sPS の融点に近い 250°C に達していたと推定される。一方で、延伸点位置が上流側に移動してレーザー出力の増加分を打ち消

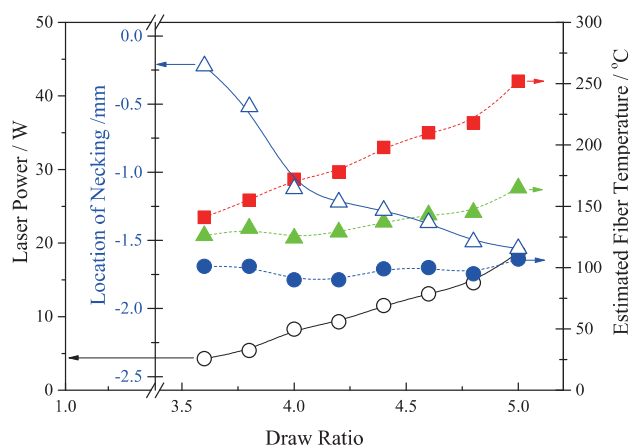


Fig. 1 Laser power (○), location of necking (△), and the estimated fiber temperatures at immediately before the necking (●), immediately after the necking (▲), and the maximum (■). The minus value of the location of necking shows the upstream shift from the laser beam axis.

す結果、延伸点直前の温度は約 100°C、すなわち sPS のガラス転移温度付近に保たれている。またネック変形直後の温度は、ネック延伸点位置の移動量が多い 4.0 倍まではほぼ 130°C で一定だが、4.4 倍以上では明瞭に上昇した。

3.2 延伸応力

測定された延伸応力を図 2 に示す。ヒーター延伸の場合、ヒーター温度が高いほどより大きな倍率まで延伸でき、140°C で最大 4.4 倍まで延伸できた。ただし、ヒーター温度を 140°C より高く設定した場合には、繊維がヒーター表面に融着するため、延伸できなかった。

いずれの加熱方法でも、延伸応力は延伸倍率の増加に伴って増加した。またヒーター延伸の場合、延伸応力はヒーター温度が高いほど低下した。一方、レーザー延伸の場合は、延伸倍率が大きいほど、強いレーザー光を照射した方が安定だった。またレーザー延伸した場合の延伸応力は、ヒーター延伸した場合と比べて明瞭に小さく、倍率増加に伴う増加率も小さかった。

3.1 より、レーザー延伸でも、延伸倍率 4.0 倍以下ではネック変形直後の温度は約 130°C に保たれている。また後述する様に、同じ延伸倍率で比較した場合、複屈折と力学物性に延伸法による差はほとんど見られないことから、ネック変形時に印可された応力に大きな差があったとは考え難い。しかるに、測定された延伸応力は、130°C のヒーター延伸に比べて明瞭に小さい。この差の生じる主な原因として、繊維とヒーター表面との摩擦力を考えている。すなわちヒーター延伸の際、ネック変形後の繊維とヒーター表面の摩擦力の分だけ測定された延伸応力が大きくなったと考えている。この他、ネック変形後に繊維が伸長されている可能性と、ヒーター延伸時に繊維温度が設定温度まで到達していない可能性についても検討した。前者に関しては、レーザー延伸ではネック変形後に繊維温度が上昇するので、さらに伸長する可能性が有り、実際 PET についてネック変形後に繊維が 10% 程度伸長していることが報告されている [11]。しかし本研究

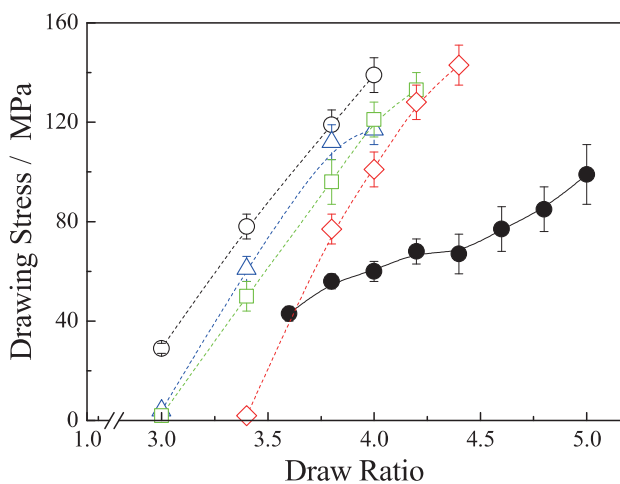


Fig. 2 Drawing stresses for laser drawing (●) and for heater drawing at 110°C (○), 120°C (△), 130°C (□), and 140°C (◇).

では、CCD カメラ画像から求めたネック変形直後の繊維直径と、その場測定された延伸後の繊維直径との間に有意な差は見られなかった。また後者についても、ヒーター表面から繊維への熱伝達を解析した結果、繊維温度は十分設定温度に到達していると推定された。

ヒーター延伸では 140°C を超える温度での安定延伸が難しく、延伸倍率も最大 4.4 倍に留まるのに対し、レーザー延伸では最大 5.0 倍までの延伸が可能であった。上記のように、延伸倍率の向上はネック変形後の伸長では説明できない。図 1 よりレーザー延伸では、ネック変形直後の温度は 4.2 倍以下では約 130°C でほぼ一定だが、4.4 倍で 140°C 付近まで上昇し、4.6 倍で 140°C を明瞭に超え、5.0 倍では 165°C に達する。この結果は、レーザー延伸の場合、ネック変形後の繊維温度が 140°C を超える 4.6 倍以上でも安定して延伸できることを意味する。ヒーター加熱でも、非接触でなら高温で高倍率まで延伸できる様に思えるが、試行した限りでは困難だった。レーザー延伸の場合、延伸点位置の変動が小さく定常性が高いため、非接触でありながら安定した高温延伸が可能になったと考えている。

3.3 複屈折

測定された複屈折を図 3 に示す。分子鎖と垂直な方向にベンゼン環が結合している sPS では、配向複屈折は負の値を示す。したがって図の縦軸には負の複屈折値をプロットした。ただしレーザー延伸倍率 5.0 倍の繊維は、白化して干渉縞が観測できず、複屈折が測定できなかった。いずれの延伸方法でも延伸可能な 3.6 倍以上では、複屈折はほぼ延伸倍率のみに依存した。ヒーター温度が高いほど高倍率まで延伸できるため、複屈折の最大値も増加した。一方、ヒーター加熱のみが延伸可能な 3.6 倍未満では、明瞭に小さな複屈折を示す繊維が存在する。これらの繊維は、いずれもごく小さな延伸応力で延伸されており、流動状態で延伸されたため、分子配向が緩和したと考えている。

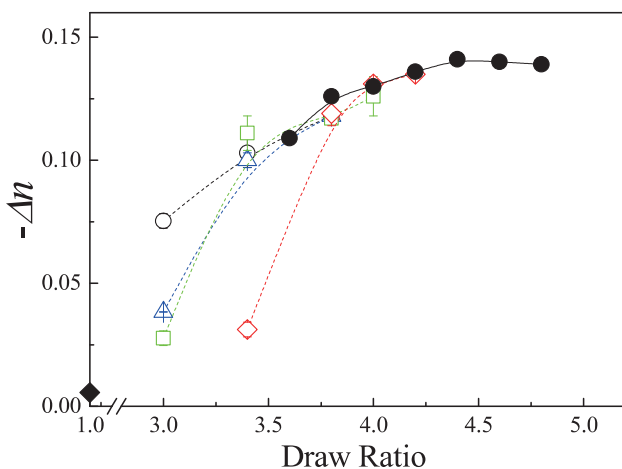


Fig. 3 Birefringence of as-spun (◆), laser drawn (●), and heater drawn fibers. The heater temperatures were 110°C (○), 120°C (△), 130°C (□), and 140°C (◇).

一方レーザー延伸の場合には、延伸倍率 4.4 倍付近で複屈折が最大値を示し、それ以上では低下する傾向が見られた。3.1 より繊維の最高温度は延伸倍率が増すほど上昇し、4.4 倍以上では 200°C を超えることが推測される。sPS の結晶化速度は 200°C 付近で最大になる[1]ことから、4.4 倍以下では主に結晶化度の増加によって複屈折が増加するのに対し、4.4 倍以上では非晶部の配向緩和に伴う減少が結晶化度の増加効果を上回り、複屈折が低下したと考えている。

3.4 結晶面間隔・微結晶サイズ

sPS には多くの結晶型が報告されているが、熔融加工によって形成されるのは α 型と β 型のみ[1]であり、冷結晶化や熔融加工された sPS では α 型結晶のみが報告されている[3,4,17,18]。本研究で得られた延伸後の sPS 繊維についても、 α 型結晶のみが観察された。ゴニオメーターで測定した回折強度プロフィールについて、赤道方向は (110) 面回折と (300) 面回折、子午線方向は (002) 面回折ピークを Gauss 型曲線でフィッティングし、それぞれのピークの回折角 2θ と半価幅 β から、Bragg の式 1 により結晶面間隔 d_{hkl} 、Scherrer の式 2[19] により微結晶サイズ L_{hkl} を求めた。ここで λ は X 線の波長であり、定数 K は 0.92 とした。また半価幅 β は、測定された半価幅 β_e と装置定数 $\beta_i = 1.0^\circ$ から式 3 により算出した。

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

$$L_{hkl} = K \lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

$$\beta^2 = \beta_e^2 - \beta_i^2 \quad (3)$$

図 4、5 に得られた面間隔と微結晶サイズの一部を示した。赤道方向に対する面間隔と (002) 面法線方向に対する微結晶サイズはヒーター延伸繊維よりもレーザー延伸繊維の方が大きく、特に微結晶サイズの差は延伸倍率が大きいほど明瞭である。一方で、(002) 面間隔と (110) 面法線方向に対する微結晶サイズには、延伸条件による差は

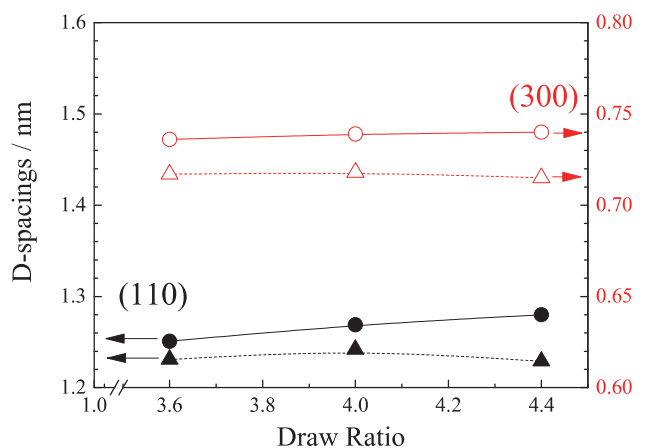


Fig. 4 D-spacings measured for (110) (closed marks) and (300) (open marks) diffractions of laser drawn (●, ○), and 140°C heater drawn (▲, △) fibers.

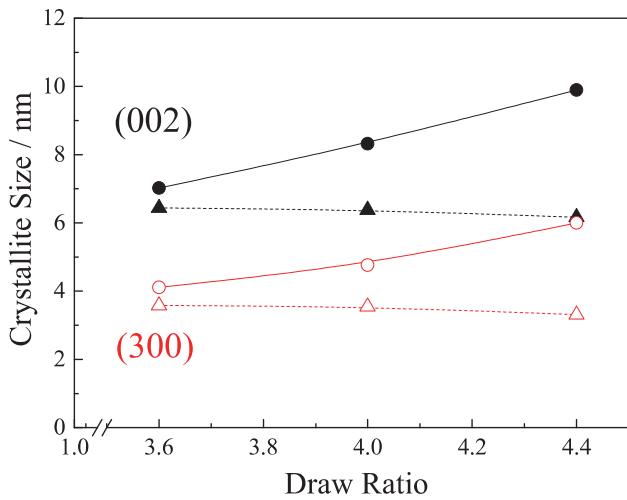


Fig. 5 Crystallite-sizes measured for (002) (closed marks) and (300) (open marks) diffractions of laser drawn (●, ○), and 140°C heater drawn (▲, △) fibers.

見られなかった。延伸繊維の結晶は、ネック変形後に進行する配向結晶化によって形成される。一方ネック変形後の繊維温度は、ヒーター延伸ではほぼヒーターの設定温度に保持されるのに対し、レーザー延伸では上昇し続け、特に高倍率では3.1に示した様に融点近傍にまで昇温すると推定される。レーザー延伸によって微結晶サイズと赤道面間隔が大きくなる原因は、この結晶化温度の差で説明できる様に思う。本研究で得られた面間隔は、結晶構造解析によって得られた α' 型結晶の面間隔、すなわち(300)面の0.758nmおよび(110)面の1.313nm[20]と比較して明瞭に小さい。一方で、延伸フィルムについて、同様にこれよりも小さな面間隔が報告されている[21]。また α' 型結晶の密度は非晶よりも小さく[1]、レーザー延伸時の繊維構造形成では、擬六方晶的な準安定構造を経て α 型結晶が形成される際、面間隔が増大することが報告されている[22]。以上のことから、sPSが配向結晶化する際、延伸配向非晶から準安定構造を経て α' 型結晶が形成される過程で、面間隔が増大し、密度が低下することが推定される。この視点を見た場合、ヒーター延伸繊維よりもレーザー延伸繊維の面間隔の方が大きく、報告された α' 型結晶の面間隔に近づいたことは、より完全性の高い結晶が得られたことを意味する。高温下で延伸された結果、結晶の完全性が増すと共に、分子鎖軸方向に対する微結晶サイズが増大したと考えている。

3.5 力学物性

引張試験により求めた破断強度、初期弾性率、およびタフネスラインをそれぞれ図6, 7, 8に示す。延伸倍率の増加に伴い、延伸繊維の破断強度、初期弾性率は増加し、破断伸度は減少した。延伸倍率4.0倍以上で比較すると、同じ延伸倍率では力学物性にほとんど差が見られない。また延伸倍率4.0倍以上で、初期弾性率および伸度は、複屈折同様、飽和する傾向を示すのに対し、破断強度のみは5.0倍まで増加し続ける。この結果、レーザー延伸で

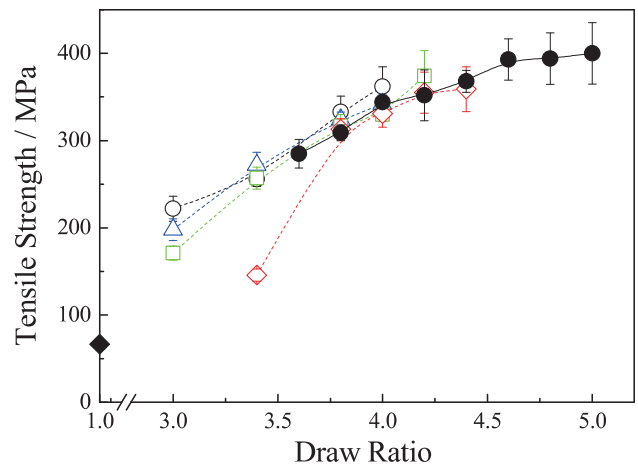


Fig. 6 Tensile strength of as-spun (◆), laser drawn (●), and heater drawn fibers. The heater temperatures were 110°C (○), 120°C (△), 130°C (□), and 140°C (◇).

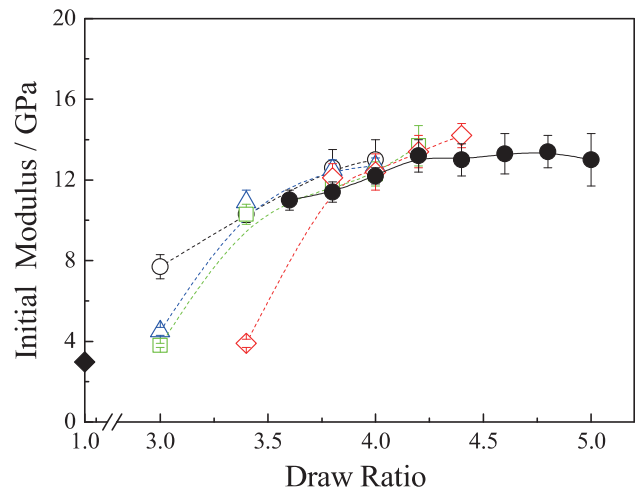


Fig. 7 Initial modulus of as-spun (◆), laser drawn (●), and heater drawn fibers. The heater temperatures were 110°C (○), 120°C (△), 130°C (□), and 140°C (◇).

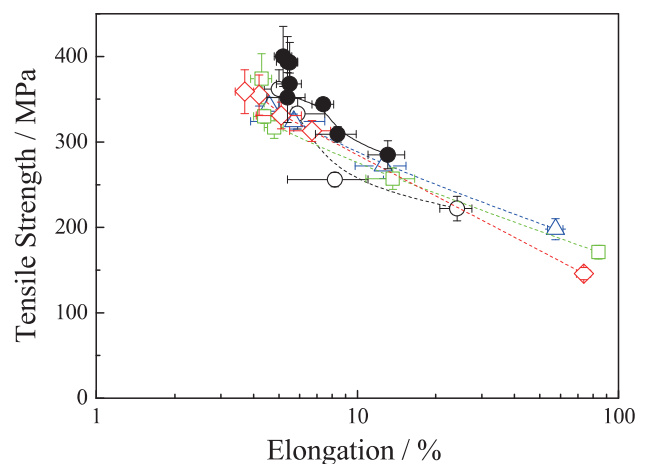


Fig. 8 Toughness lines for laser drawn (●), and heater drawn fibers. The heater temperatures were 110°C (○), 120°C (△), 130°C (□), and 140°C (◇).

得られた最大強度は 400MPa に達し、ヒーター延伸の最大値 374MPa を上回った。また 4.4 倍以上で延伸繊維のタフネスが向上し、ヒーター延伸した繊維と比べて明瞭に大きくなった。このように、レーザー延伸によって高強度かつ高タフネスな繊維が得られたのは、繊維を高温下で 4.6 倍以上に延伸できたからに他ならない。複屈折や初期弾性率が飽和もしくは微減しているのにも関わらず、強度のみが増加することは、高温雰囲気下での緩和によって分子鎖の平均配向がむしろ低下する一方で、強度を発現させているフィブリル構造はより発達することを意味している。この推測は、レーザー延伸時、高倍率ほどフィブリル構造がより明瞭に、より早く形成されているという実験事実[22]とも一致する。

レーザー延伸した繊維を 170-250°C に設定したヒーターで再延伸した。再延伸温度が高いほど総延伸倍率は大きくなり、250°C で 6.1 倍に達した。これに伴って力学物性も多少向上したが、初期弾性率が 250°C で 16GPa まで向上したのに対し、強度は 200°C で再延伸した際の 417GPa が最大であり、わずかな増加に留まった。また熱収縮応力の最大値が増加し、その温度も上昇した。したがって、初期弾性率の増加は、主に結晶化度の増加で説明できる。

3.6 熱機械物性

レーザー延伸した繊維と 140°C でヒーター延伸した繊維について測定した融点付近の DSC 曲線を図 9 に、熱収縮応力を図 10 に示す。ヒーター延伸した繊維では、融点は延伸倍率によらずほぼ一定なのに対し、レーザー延伸した繊維ではヒーター延伸繊維よりも高く、しかも延伸倍率が高いほど高温側に移動した。また熱収縮応力は 4.0 倍で最大になり、それ以上では減少する一方で、熱収縮応力が最大になる温度は延伸倍率が高いほど高くなった。また、特に 4.4 倍では、レーザー延伸繊維の熱収縮応力の方が明瞭に小さく、最大値を示す温度も高かった。

融点の傾向は、3.4 で示した微結晶サイズの傾向と一致している。すなわち、レーザー出力が増し、ネック変形

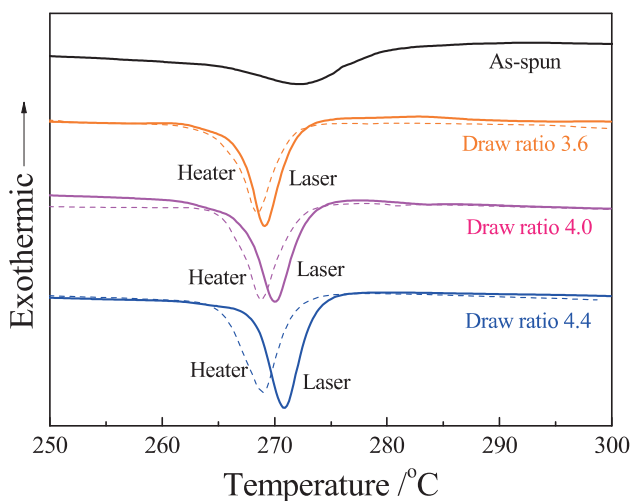


Fig. 9 DSC thermograms of as-spun, laser drawn (solid line), and 140°C heater drawn (broken line) fibers. The draw ratio is noted in the figure.

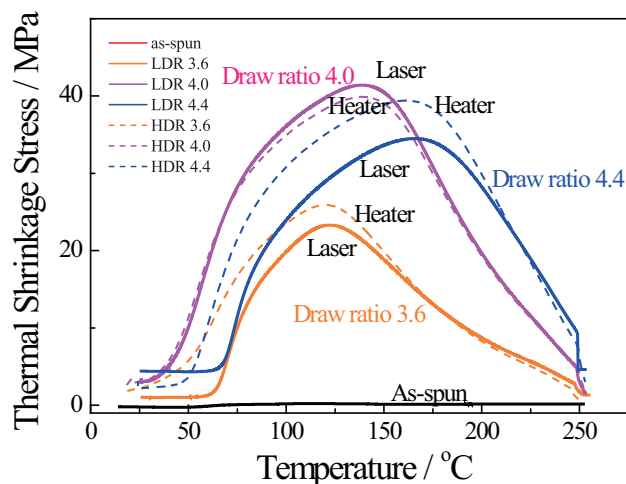


Fig. 10 Thermal Shrinkage stress measured for as-spun, laser drawn (solid line), and 140°C heater drawn (broken line) fibers. The draw ratio is noted in the figure.

後の繊維温度が上昇したため、より乱れの少ない結晶ができたと考えられる。一方で、4.4 倍でレーザー延伸繊維の熱収縮応力の方が小さくなったことは、高温延伸により非晶部の配向が緩和したことを意味している。

4. 結言

レーザー延伸した際の繊維温度プロフィールを推定し、延伸挙動を説明すると共に、得られた繊維の構造・物性を解析し、接触式ヒーターで加熱延伸した繊維と比較・検討した結果、以下のことがわかった。

1. 低配向・非晶性の as-spun 繊維を延伸した結果、ヒーター延伸では最大 4.4 倍までしか延伸できなかったのに対し、レーザー延伸では 5.0 倍まで安定して延伸できた。ただし延伸倍率が大きいほど、延伸を安定させるのに強いレーザー光が必要だった。
2. 延伸繊維の複屈折は延伸方法によらず主に延伸倍率で決まり、延伸倍率 4.4 倍付近ではほぼ飽和した。一方で、赤道方向に対する結晶面間隔と(002)面法線方向に対する微結晶サイズはレーザー延伸繊維の方が大きく、結晶の融点も高くなった。
3. 延伸繊維の力学物性もほぼ延伸倍率のみで決まった。レーザー延伸のみが可能な延伸倍率 4.4 倍以上では、初期弾性率と伸度が飽和傾向を示すのに対し、強度のみは増加し続けた。この結果、レーザー延伸繊維の最大強度は 400MPa に達してヒーター延伸の最大強度 374MPa を上回り、タフネスも大きくなった。

一般に延伸可能な温度範囲が狭いと言われている sPS で安定な高温・高倍率延伸が可能になったことは、同様な理由で延伸条件が制約されている素材の高性能化にレーザー延伸が利用できる可能性を示唆しており、興味

深い。また得られた繊維強度 400MPa も、実用に耐える領域に達している。ただし、本研究で用いた as-spun 繊維の巻取速度は 60m/min であり、巻取速度を増すと延伸性が低下して到達強度が低下する。実用化のためには、共重合物の使用[23]などにより、到達強度を低下させずに生産性を高める検討も必要だろう。

謝 辞

本研究に際し試料を御提供いただいた出光興産株式会社に感謝する。また本研究の一部は、科学研究費補助金(No. 23550240)の補助を受けた。

文 献

1. Jürgen Schellenberg, "Syndiotactic Polystyrene", WILEY (2010).
2. D. R. Petersen, *Japanese patent publication*, 1990-104715 (1990).
3. Y. Hada, H. Shikuma, H. Ito, and T. Kikutani, *Fibers and Polymers*, **6**, 19-27 (2005).
4. Y. Hada, H. Shikuma, H. Ito, and T. Kikutani, *J. Macromol. Sci., Part-B : Physics*, **44**, 549-571 (2005).
5. T. Ikaga, A. Kobayashi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, H. Urakawa, K. Kajiwara, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 36-43 (2002).
6. T. Ikaga, A. Kobayashi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 44-49 (2002).
7. A. J. Uddin, Y. Mashima, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, A. Sakamoto, R. Kuroda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **44**, 398-408 (2006).
8. T. Ikaga, M. Endo, K. Kuroda, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, K. Kohno, K. Nakai, *Sen'i Gakkaishi*, **64**, 181-186 (2008).
9. A. J. Uddin, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, R. Endo, T. Hara, *Int. Polym. Proc.*, **21**, 263-271 (2006).
10. W. Okumura, T. Yamaguchi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, *Int. Polym. Proc.*, **17**, 124-132 (2002).
11. W. Okumura, T. Kanegae, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, *Int. Polym. Proc.*, **18**, 46-52 (2003).
12. T. Yamaguchi, K. Komoriyama, Y. Ohkoshi, H. Urakawa, Y. Gotoh, N. Terasawa, M. Nagura, K. Kajiwara, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **43**, 1090-1099 (2005).
13. K. H. Kim, Y. A. Kang, T. Murata, S. Ikehata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Koide, H. Urakawa, M. Kotera, *Polymer*, **49**, 5705-5713 (2008).
14. M. Matoba, A. Itoh, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 167-173 (2014).
15. K. Nakata, K. Fujii, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Numata, M. Kamiyama, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 792-795 (2007).
16. M. Takasaki, H. Fu, K. Nakata, Y. Ohkoshi, T. Hirai, *Sen'i Gakkaishi*, **64**, 29-31 (2008).
17. E. M. Woo, Ya Sen Sun, and Meng Lu Lee, *Polymer Communications*, **40**, 4425-4429 (1999).
18. R. M. Ho, C. P. Lin, H. Y. Tsai, and E. M. Woo, *Macromolecules*, **33**, 6517-6526 (2000).
19. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, **2**, 98-100 (1918).
20. O. Greis, Y. Xu, T. Asano, J. Petermann, *Polymer*, **30**, 590-594 (1989).
21. A. K. Dikshit and A. Kaito, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, **41**, 1665-1675 (2003).
22. G. Matsuno, T. Himeno, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, T. Tajima, H. Yamaguchi, I. Wataoka, *Fiber Preprint, Japan*, **69**, No.1, 2P211 (2014).
23. K. Toyoda, G. Matsuno, T. Himeno, T. Ikaga, K. H. Kim, Y. Ohkoshi, M. Kogure, H. Yamaguchi, *Fiber Preprint, Japan*, **70**, No.1, 2P213 (2015).