

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550240

研究課題名(和文) 繊維構造形成初期の構造解析による繊維高強度化機構の解明

研究課題名(英文) Analysis of the Initial Structure Development for Clearing the Mechanism for Fabricating High-Strength Fiber

研究代表者

大越 豊 (Ohkoshi, Yutaka)

信州大学・繊維学部・教授

研究者番号：40185236

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：合成繊維、特にポリエステル繊維を製造する工程において、繊維を引き伸ばすことによって原料高分子が繊維軸方向に配向し、配向結晶化することで、強くてしなやかな繊維特有の性質が発現する。ただし、高強度の繊維では、分子配向はほぼ飽和しているにも関わらず、紡糸条件等によって到達強度が大きく異なる。繊維の構造が形成されていく過程をその場測定し、特に延伸後数ミリ秒の時間帯のみで観察される smectic 状の中間構造に注目することによって、強度発現の機構についてより詳しく知ることができた。

研究成果の概要(英文)：On the fabricating process of synthetic fiber, characteristic properties of fiber, strong and flexible feature, are developed with the orientation induced crystallization caused by the fiber drawing. However, the molecular orientation of high-strength fibers are almost saturated, and the attainable strength is not only decided by the molecular orientation but also influenced by the spinning conditions. By the in-situ observation of fiber structure development, in particular taking notice of smectic mesophase which can be observed in few milliseconds after necking, we have gotten the more information about the mechanism of fiber strength development.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：繊維構造形成 PET ポリエステル繊維 中間相 smectic 強度

1. 研究開始当初の背景

高速紡糸・延伸などにより配向した高分子材料は配向結晶化を起こし、強度・弾性率などが顕著に増加することは良く知られている。しかし高強度の繊維では、分子の配向や結晶化度はほぼ飽和する。例えば図1は、熔融紡糸過程の制御によって高強度化したポリエステル繊維の強度を、複屈折から求めた分子配向に対してプロットしたもののだが、分子配向度が0.8程度で飽和するのに対し、繊維の引張強度はこの付近で2倍程度も増加する。したがって繊維・高分子材料のさらなる高強度化を考える際、その指針として有用な構造パラメータが求められていた。

合成繊維の強度により大きく寄与するのは、分子鎖の絡み合い[1]やそれに影響される絡み合い点間分子鎖の配向など、よりマクロな構造であると言われている。しかしこれらを直接的に観察する手法は乏しい。これまでの研究によって、我々は繊維を連続的に延伸する過程を100マイクロ秒程度の時間分解能でその場測定するシステムを開発し、多くの高分子材料[2 - 7]について、延伸により繊維が配向結晶化し、いわゆる繊維構造が発現するプロセスを解析してきた。その結果、特にPET(ポリエチレンテレフタレート)およびPEN(ポリエチレンナフタレート)およびPTT(ポリトリメチレンテレフタレート)については、ネック延伸後数百マイクロ秒から数ミリ秒の間、直径数nm、長さ約100nmのフィブリル状形態を持ち、分子鎖が高度に配向した中間構造が形成されており、その後この構造が結晶部と非晶部に相分離して長周期構造が生じることがわかった[4, 6, 7]。このフィブリル状構造は、延伸時の応力を主に負担している構造と考えられることから、この構造に注目することで、得られた繊維の強度発現機構が説明でき、高強度化の指針となる構造パラメータが得られると考えていた。

2. 研究の目的

熔融紡糸線上の繊維にレーザー光を照射して紡糸・延伸することで、高強度のPET繊維

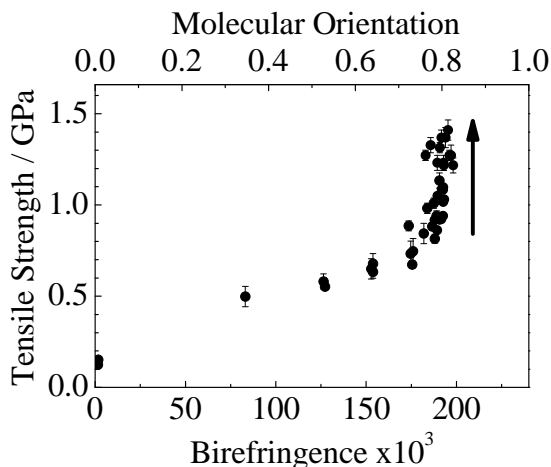


図1 分子配向と繊維強度

維が得られている[8]。図2はこの方法で巻取った繊維を連続的に延伸する際、上記の方法によってフィブリル状構造の(001')面回折強度を測定し、ネック変形後の経過時間に対してプロットしたものである。この実験の場合、レーザー照射強度が0.9 W/mm<sup>2</sup>以上で、延伸後の繊維強度が明瞭に増加する。図より明らかなように、レーザー照射強度1.05 W/mm<sup>2</sup>では、ネック延伸点直後の(001')面回折強度も明確に増加する。このことはフィブリル状構造量の増加、もしくはフィブリル状構造のパッキング改善を意味しており、繊維強度の向上を説明できる。一方で、延伸後に測定した繊維の分子配向度、結晶化度、微結晶サイズ、結晶配向度、長周期には、レーザー照射の影響はほとんど見られない。同様に、通常の熔融紡糸でも、低紡糸張力下で巻き取り、高倍率延伸することによって高強度のPET繊維が得られることは、経験的には周知の事実であるが、得られた繊維の高次構造には明確な差が見られないことが多い。したがって、繊維構造形成時に出現するフィブリル状構造に注目した解析により、繊維強度の増加を明確に説明し、強度の発現機構を定量的に説明し得る、有用な構造パラメータが提案できる。

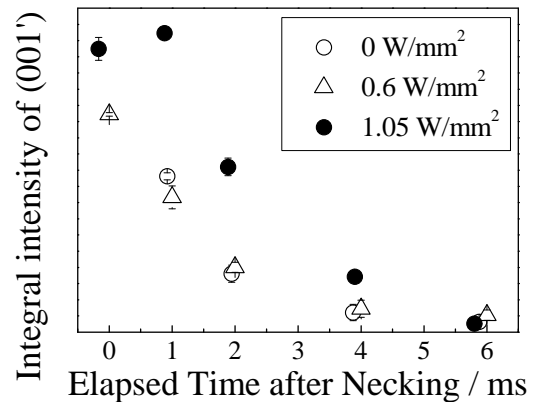


図2 延伸時に生じる smectic 相の回折強度(図中の数値はレーザー照射強度)

本研究では、特にPET、PEN、およびPTTに注目し、繊維構造形成の初期過程、特にフィブリル状の中間構造の状態と繊維の熱・機械的性質との関係を解析することにより、これらの繊維の強度発現機構を解明し、高強度化の指針となり得る構造パラメータの提案を目指す。具体的には、ネック変形によって高度に配向した分子鎖の集合体である1次元の秩序(nematic)構造から smectic 状もしくは偽六方晶的な2次元秩序を持った中間構造を経て配向結晶が形成されていく経過、およびこれと並行して進行するマイクロフィブリル構造の形成過程を、100マイクロ秒程度の時間分解能でその場測定し、得られた構造パラメータと延伸後の繊維強度、弾性率、熱収縮応力との対応関係を明らかにすることを目指した。

## Reference

1. 中濱精一監修「精密高分子の基礎と実用化技術」、p.66、p.311
2. T. Yamaguchi, K. Komoriyama, Y. Ohkoshi, H. Urakawa, Y. Gotoh, N. Terasawa, M. Nagura, K. Kajiwara, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **43**, 1090, 2005.
3. Y. Kang, K. Kim, S. Ikehata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Koide, H. Urakawa, *Polymer Journal*, **42**, 657 - 662 2010.
4. K. Kim, R. Aida, Y. Kang, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, H. Urakawa, *Polymer*, **50**, 4429 - 4431, 2009.
5. K. Kim, T. Yamaguchi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, H. Urakawa, M. Kotera, T. Kikutani, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **47**, 1653 - 1665, 2009.
6. K. Kim, Y. Kang, T. Murata, S. Ikehata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Koide, H. Urakawa, M. Kotera, *Polymer*, **49**, 5705 - 5713, 2008.
7. T. Yamaguchi, K. Kim, T. Murata, M. Koide, S. Hitoosa, H. Urakawa, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Kotera, K. Kajiwara, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **46**, 2126 - 2142, 2008.
8. 中濱精一監修「精密高分子の基礎と実用化技術」、p.290

### 3. 研究の方法

測定装置の概略を図3に示す。供給ローラーから連続的に供給された繊維に炭酸ガスレーザーを照射して加熱し、ネック延伸させて巻き取る過程で、X線回折像を撮像すると共に、糸張力計により延伸張力を測定する。レーザー照射による瞬間的な加熱・延伸により、延伸点位置を非接触で高精度に固定できるため、繊維構造形成過程を高い時間分解能で観測できる。またカメラ長を変えることにより、広角（中角）X線回折像と小角（超小角）X線散乱像の双方が撮像できる。測定結果は、X線ビームの照射位置と延伸点位置との距離  $D$  の関数として得られ、 $D$  を糸速度で除すことでネック変形からの経過時間が求まる。この際、延伸点位置を精密に決定するため、測定中の延伸点近傍をビデオ撮影し、画像解析により延伸点位置とその変動量を求めている。また延伸後の繊維について、引張試験、DVA測定、TMA測定により熱・機械的性質を評価すると共に、複屈折、X線回折、密度測定により構造を解析する。

図4に、PET繊維を延伸した際の、ネック延伸点からの経過時間に対するX線回折像の変化を示した。延伸直後から延伸1.27 ms後までの間に撮影された回折像には、いずれも smectic 的な秩序を持つ中間構造に対応する

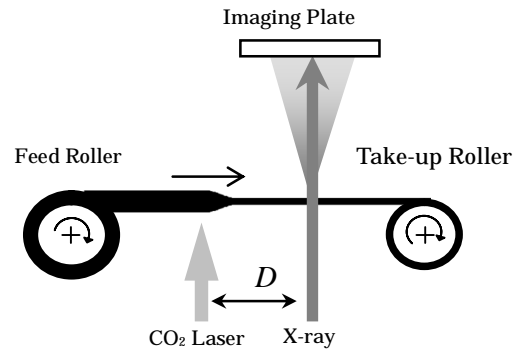


図3 測定原理

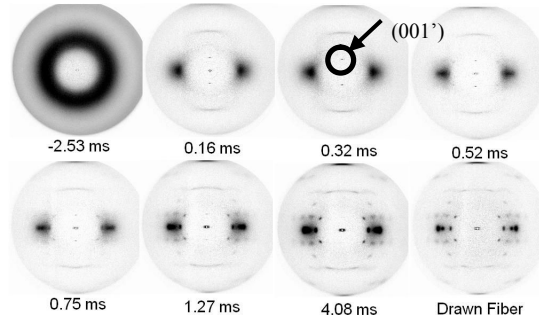


図4 PET 繊維を延伸後の X 線回折像

(001'), (002') 等の子午線回折が観察される。これらの回折が鋭いストリーク状であることから、この中間構造中の分子鎖が高度に配向しており、またこの中間構造が直径数 nm、長さ 100 nm 程度のフィブリル状であることがわかっている。

### 4. 研究成果

まず比較的研究が進んでいる PET について、熔融紡糸線上におけるレーザー照射加熱の影響について解析を進めた。すなわち、熔融紡糸線上でレーザー光を照射することによって、繊維温度を急速に上昇させ、熔融紡糸時の糸張力を低下させた状態で巻き取った as-spun 繊維を作成した。この繊維を連続的にレーザー延伸した際の繊維構造形成過程について上記の解析を行うと共に、得られた繊維に関して繊維構造を解析すると共に、物性を評価した。この結果、レーザー光を照射した繊維では、繊維構造形成時に比較的太いマイクロフィブリルが形成されている可能性が示された。ただしその差はわずかであり、定量的な解析を行うには精度が不十分である。したがって、アンジュレーターを組み込んだ超高輝度 X 線源を利用することによって、より S/N 比の高いデータを取得することに成功した。S/N 比と時間分解能の飛躍的な改善により、中間相の出現、消滅のタイミングや強度を定量的に評価できたのみならず、その現れ方の差異によって、いわゆる熔融構造制御等の構造差が繊維構造形成過程に及ぼす効果をこの時点で検証できた。特に、中間相の状態を、子午線上の(001')面回折に加え、初期に現れる X 状の散乱、4 点散乱、ストリーク状の 2 点散乱という構造因子の組み合わせで表現できることがわかってきたことは、

延伸前繊維に与えられた加工履歴の影響を解析し、また得られた繊維の物性・特に繊維強度を推定・設計する上で画期的な発見と考えている。一方で、Nylon6のレーザー紡糸についても検討を進めており、レーザー光を照射して熔融紡糸することによって、延伸後の最大強度を向上させ得る結果が得られている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7件)

1. 井出圭亮, 伊香賀敏文, 大越豊, 綿岡勲, 増田正人, 前田裕平, 繊維学会誌 [査読有], **70**, 76 - 83 2014
2. Young-Ah Kang, Kyoung-Hou Kim, Xin Zhao, Yang Hun Lee, Toshifumi Ikaga, Yutaka Ohkoshi, Sen'i Gakkaishi [査読有], **69**, 107 - 117 2013
3. Kyoung-Hou Kim, Ryo Aida, Young-Ah Kang, Toshifumi Ikaga, Yutaka Ohkoshi, Isao Wataoka, Hiroshi Urakawa, *Polymer* [査読有], **53**, 4272 - 4279 2012
4. N. Nakata, F. Nakamura, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, A. Hamano, S. Takada, T. Kikutani, *International Polymer Processing* [査読有], **27**, 386 - 391 2012
5. Kyoung-Hou Kim, Young-Ah Kang, Aki Yokoyama, Toshifumi Ikaga, Yutaka Ohkoshi, Isao Wataoka and Hiroshi Urakawa, *Polymer Journal* [査読有], **44**, 1030 - 1035 2012
6. Kyoung-Hou Kim, Takahisa Murata, Young-Ah Kang, Yutaka Ohkoshi, Yasuo Gotoh, Masanobu Nagura, and Hiroshi Urakawa, *Macromolecules* [査読有], **44**, 7378 - 7384 2011
7. Y.A. Kang, K.H. Kim, S. Ikehata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, H. Urakawa, *Polymer* [査読有], **52**, 2044 - 2050 2011

〔学会発表〕(計 31件)

1. 菅原昂亮, 伊香賀敏文, 大越豊, 岡田一幸, 増永啓康, 金谷利治, 増田正人, 前田裕平, PS/PET海島複合紡糸繊維のレーザー延伸時における繊維構造形成, 成形加工シンポジア 2013, 2013/11/8, 倉敷
2. 布施谷俊太, 伊香賀敏文, 大越豊, 増田正人, 前田裕平, レーザー熔融紡糸により作製したNylon6繊維の力学物性と構造, 成形加工シンポジア 2013, 2013/11/8, 倉敷
3. 井出圭亮, 伊香賀敏文, 大越豊, 増田正人, 前田裕平, 熔融紡糸過程における炭酸ガスレーザー照射がPPS繊維の構造および物性に及ぼす効果, 成形加工シンポジア 2013, 2013/11/8, 倉敷

4. 中田克, 岡田一幸, 中川武志, 東大路卓司, 高橋健太, 内田裕仁, 金谷利二, 西田幸次, 井上倫太郎, 大越豊, 一軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの構造解析, 成形加工シンポジア 2013, 2013/11/7, 倉敷
5. Yutaka Ohkoshi, Kyoung-Hou Kim, Toshifumi Ikaga, Kazuyuki Okada, Masato Masuda, Yuhei Maeda, Hiroyasu Masunaga, and Toshiji Kanaya, Fiber Structure Development and the Tensile Strength of Polyester Fiber, The 12th Asian Textile Conference (ATC-12), 2013/10/25, Shanghai
6. 高橋健太・東大路卓司・岡田一幸・中田克・中川武志・古島圭智・金谷利治・大越豊, 一軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの構造解, 高分子討論会, 2013/9/12, 金沢
7. 大越豊, 菅原昂亮, 石井翔平, 伊香賀敏文, 岡田一幸, 増田正人, 前田裕平, 増永啓康, 金谷利治, Poly(ethylene terephthalate)の繊維構造形成と強度発現, 高分子討論会, 2013/9/12, 金沢
8. 井出圭亮, 伊香賀敏文, 大越豊, 綿岡勲, 増田正人, 前田裕平, Poly(p-phenylene sulfide)のレーザー加熱延伸工程における繊維構造形成, 繊維学会秋季研究発表会, 2013/9/4, 名古屋
9. 菅原昂亮, 石井翔平, 伊香賀敏文, 大越豊, 岡田一幸, 増永啓康, 金谷利治, 増田正人, 前田裕平, PS/PET海島複合紡糸繊維のレーザー加熱延伸時における繊維構造形成, 繊維学会年次大会, 2013/6/12, 東京
10. 八十島梨沙, 姫野達也, 若杉晃, 木村祐介, 伊香賀敏文, 大越豊, 田島武治, 山口秀明, ポリエチレンテレフタレート/シンジオタクチックポリスチレン海島複合繊維の作製, 繊維学会年次大会, 2013/6/12, 東京
11. 姫野達也, 八十島梨沙, 木村祐介, 若杉晃, 伊香賀敏文, 大越豊, 田島武治, 山口秀明, レーザー延伸したシンジオタクチックポリスチレン(SPS)繊維の構造と力学物性, 繊維学会年次大会, 2013/6/12, 東京
12. 大越豊, 菅原昂亮, 石井翔平, 伊香賀敏文, 岡田一幸, 増永啓康, 金谷利治, 増田正人, 前田裕平, SPring8 FSBLを用いて時間分解能100 $\mu$ sで測定したPET繊維延伸時の構造形成, 繊維学会年次大会, 2013/6/12, 東京
13. 井出圭亮, 伊香賀敏文, 大越豊, 綿岡勲, 増田正人, 前田裕平, Poly(p-phenylene sulfide)のレーザー加熱延伸工程における繊維構造形成, プラスチック成形加工学会年次大会, 2013/5/21, 東京
14. 木村祐介, 石川達也, 伊香賀敏文, 大越豊, 高野恭介, レーザー加熱を併用

- して延伸したコポリパラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレン・テレフタラミド繊維の構造および力学物性 II, 成形加工シンポジア, 2012, 2012/11/30, 名古屋
15. 石井翔平、金慶孝、伊香賀敏文、大越豊、増田正人、前田裕平, PS/PET 海島複合紡糸とレーザー延伸による PET 繊維の繊維構造形成, 繊維学会秋季研究発表会, 2012/9/26, 福井
  16. Akiyoshi ITO, Munekazu MATOBA, Toshifumi IKAGA, Yutaka OHKOSHI, Gradually Diameter Changing Fiber Produced by Laser Drawing, Asian Workshop on Polymer Processing 2012, 2012/8/29, 京都
  17. Akira WAKASUGI, Shunta FUSEYA, Toshifumi IKAGA, Kyoung-hou KIM, Yutaka OHKOSHI, Masato MASUDA, Yuhei MAEDA, Structure and Mechanical Properties of Laser-spun Nylon 6 Fiber, Asian Workshop on Polymer Processing 2012, 2012/8/29, 京都
  18. 石井翔平、金慶孝、伊香賀敏文、大越豊、増田正人、前田裕平, PS/PET 海島複合紡糸とレーザー延伸による PET 繊維の繊維構造形成, 繊維学会夏期セミナー, 2012/8/8, 奈良
  19. 木村祐介、石川達也、伊香賀敏文、大越豊、高野恭介, レーザー延伸した共重合アラミド繊維の構造及び力学物性, 繊維学会夏期セミナー, 2012/8/8, 奈良
  20. 大越豊、小森谷あや、伊香賀敏文、金慶孝、増田正人、前田裕平, レーザー紡糸した Poly(ethylene terephthalate) 繊維を延伸した際の繊維構造形成挙動, プラスチック成形加工学会年次大会, 2012/6/12, 東京
  21. 井出圭亮、伊香賀敏文、金慶孝、大越豊、増田正人、前田裕平, Poly(p-phenylene sulfide) 繊維のレーザー加熱延伸挙動, 繊維学会年次大会, 2012/6/7, 東京
  22. 布施谷俊太、若杉晃、伊香賀敏文、金慶孝、大越豊、増田正人、前田裕平, レーザー溶融紡糸により作製した Nylon6 繊維の力学物性と構造, 繊維学会年次大会, 2012/6/7, 東京
  23. 石川達也、木村祐介、臼井裕久、伊香賀敏文、大越豊、高橋真一, レーザー延伸した共重合アラミド繊維の構造および力学物性, 繊維学会年次大会, 2012/6/7, 東京
  24. YoungAh Kang, KyoungHou Kim, Xin Zhao, Yang Hun Lee and Yutaka Ohkoshi, Fine Structure and Mechanical Properties of Poly(trimethylene terephthalate) Fiber Obtained by CO2 Laser Heated Drawing, 11th Asian Textile Conference, 2011/11/1-4, Taegu
  25. Aya Komoriya, Akira Wakasugi, Kyoung Hou Kim, Toshifumi Ikaga, Yutaka Ohkoshi, Isao Wataoka, Hiroshi Urakawa, Masato Masuda, Yuhei Maeda, Effect of laser irradiation heating in melt-spinning on the fiber structure development of poly(ethylene terephthalate) fiber, The 11th Asian Textile Conference, 2011/11/1-4, Taegu
  26. K. H. Kim, A. Wakasugi, A. Komoriya, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, I. Wataoka, H. Urakawa, M. Masuda, Y. Maeda, In-situ analysis of fiber structure development in CO2 laser-heated drawing of Nylon 6, 11th Asian Textile Conference, 2011/11/1-4, Taegu
  27. 小森谷あや、若杉晃、伊香賀敏文、金慶孝、大越豊、綿岡勲、浦川宏、増田正人、前田裕平, Poly(ethylene terephthalate) 繊維の溶融紡糸線上でのレーザー照射が繊維構造形成におよぼす影響, 繊維学会秋季研究発表会, 2011/9/8-9, さぬき市
  28. 金慶孝、若杉晃、小森谷あや、伊香賀敏文、大越豊、綿岡勲、浦川宏、増田正人、前田裕平, Nylon6 繊維の CO2 レーザー加熱延伸過程における繊維構造形成, プラスチック成形加工学会年次大会, 2011/6/22-23, 東京
  29. 趙鑫、小森谷あや、若杉晃、金慶孝、伊香賀敏文、大越豊, 炭酸ガスレーザー加熱延伸した Poly(trimethylene terephthalate) 繊維の微細構造と力学物性, プラスチック成形加工学会年次大会, 2011/6/22-23, 東京
  30. 石井翔平、原健太郎、金慶孝、高崎緑、伊香賀敏文、大越豊, レーザー加熱を用いて極細化した PS/PET 海島複合繊維の構造, 繊維学会年次大会, 2011/6/9, 東京
  31. 若杉晃、小森谷あや、金慶孝、伊香賀敏文、大越豊、増田正人、前田裕平, レーザー加熱延伸した Nylon6 繊維の構造と物性, 繊維学会年次大会, 2011/6/9, 東京
- 〔図書〕(計 1 件)
1. 大越豊、繊維の一軸伸長過程での配向結晶化、シーエムシー出版, 『高分子の結晶化制御 - 研究開発の最前線とその応用 - 』, 2012, 91-102
- 〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
大越豊 (OHKOSHI Yutaka)  
信州大学・繊維学部・教授  
研究者番号: 40185236
  - (2) 研究分担者

研究者番号：

(3)連携研究者

浦川 宏 (URAKAWA Hiroshi)  
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授  
研究者番号：10183211

綿岡 勲 (WATAOKA Isao)  
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教  
研究者番号：70314276