

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05990

研究課題名（和文）レーザー延伸時におけるボイド発生メカニズムの解明

研究課題名（英文）Investigation of the void formation mechanism during laser drawing

研究代表者

金 慶孝（Kim, KyoungHou）

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：30504550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：PETおよびPPS繊維のネック変形前後の超小角X線散乱像を測定し、数十から数百nmスケールでの構造変化を解析すると共に、物性との対応についても調査した。PET 繊維の場合、ネック変形後、PETで観察されるX字状の散乱は、ネック変形時の剪断変形によって形成されるShear band状構造を反映すると考えられる。IVが低いほど、また送出速度が遅くなるほど、ボイド率が大きくなる傾向がみられた。得られたボイド率は最大63%で、送出速度1.0m/min、延伸倍率6.25倍で延伸した場合だった。800マイクロメートルの区間をX線CT測定した結果、繊維内部のボイドは繊維軸方向に対して連続している可能性が高い。

研究成果の学術的意義や社会的意義

合成繊維に高強度性及びバルキー性を付与するため特殊なノズルを使い中空糸を作る検討が多くなされている。しかし、延伸段階で繊維の断面に中空あるいはボイドを作る研究はない。また、一般的に、繊維の疲労に伴ってフィブリルが形成されるが、このフィブリルの元になる構造（マイクロフィブリル構造）が繊維製造のどの時点で形成されるのかは明らかでは無い。それで、合成繊維にフィブリル構造を基にする階層構造を想定して、フィブリル構造が、繊維の製造時、特にネック延伸時に形成されるとの仮説を立て、その検証に挑んだ。中空およびフィブリル構造の究明は一般的に繊維の疲労破壊メカニズムを知る上でも重要である。

研究成果の概要（英文）：Ultra-small-angle X-ray scattering images before and after neck deformation of PET and PPS fibers were measured, and structural changes on the scale of tens to hundreds nm were analyzed, and their correspondence with physical properties was also investigated. In the case of PET fiber, the X-shaped scattering observed in PET after neck deformation is considered to reflect the shear band structure formed by shear deformation during neck deformation. On the other hand, as the IV was lower and the feed speed was slower, the void ratio tended to increase. The obtained void ratio was maximum 63%, for the case when the fiber was drawn at a feed speed of 1.0 m/min and a draw ratio of 6.25 times. Also, as a result of X-ray CT measurement of the 800 micrometer section along the fiber axis direction, there are much higher possibility that voids inside the fiber are continuous in the fiber axis direction.

研究分野：繊維材料

キーワード：繊維材料 ボイド繊維 フィブリル構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般的に、合成繊維は高分子材料を紡糸工程で細くて長い繊維として成形し、延伸・熱処理工程において外力と熱を与えることで分子鎖を引きそろえ、実用に耐えうる物性を発現させている。一方、繊維の機能は、繊維の内部構造のみならず、繊維直径や断面形態、表面形態など、繊維の外部形態にも依存する。天然繊維と比較した比重が大きいものが多い合成繊維では、特に軽量化が古くからの開発テーマであり、軽量化のために種々の手法が検討されてきた。繊維形態による軽量化方法には中空化、多孔化がある。一般的に中空糸の作成方法には熔融紡糸段階で特殊なノズルを使用し中空を形成する方法があるが、中空率 **30%**以上のものを形成することは困難である。

一方、我々はレーザー加熱延伸法と言う新しい延伸法に取り組み、繊維構造形成過程のその場測定に関する研究を続けて来た。その中でポリトリメチレンテレフタレート繊維(以下、**PTT** 繊維)のレーザー延伸によって、中空率が **40%**を越える繊維の作成に成功し、多孔繊維の製造方法として特許も登録されている。この繊維の密度は **1.0g/cm³**を下回り、水に浮くほど軽い。比較的簡便な製造方法でありながら、このように高い中空率が得られるのは、繊維を急速加熱して高応力下でネック延伸するためだと思われるが、その中空部(ポイド)形成のメカニズムは明らかでは無い。さらに、一般的に、繊維の疲労に伴ってフィブリルが形成されるが、このフィブリルの元になる構造(マイクロフィブリル構造)が繊維製造のどの時点で形成されるのかは明らかではない。

2. 研究の目的

その場測定であり延伸中の応力とネック変形点付近の直径プロフィールの測定によってマクロポイドの発生を評価する。また、繊維直径より細いマイクロビームを走行中の繊維中心部に照射することで繊維表面からの全反射を除去した超極小角 X 線散乱のその場測定によってナノサイズポイドの形成・合体・消滅の評価にチャレンジする。また、延伸途中のネック変形領域の繊維を取り、エポキシで硬化しマイクロトームで削りながら極小角 X 線散乱で測れないサイズのポイドを検証する。これらの結果を組み合わせることにより、ネック延伸時における繊維内でのポイド形成メカニズムを明らかにしたい。

3. 研究の方法

合成繊維の中で一番大きいシェアを占めているポリエチレンテレフタレート(以下 PET 繊維)について、レーザー加熱延伸時のナノサイズポイドおよびフィブリル構造の発生メカニズムを解明する。具体的には、延伸時の応力、ネック変形部の直径プロフィール、および繊維直径より細いマイクロビームを走行中の繊維中心部に照射することで繊維表面からの全反射を除去した極小角 X 線散乱の測定を行うと共に、延伸後の繊維のポイド分率と力学物性を評価する。直径プロフィールおよび極小角 X 線散乱の測定には現有のオンライン測定システムを用い、特に後者では SPring-8 の超高輝度 X 線光源を利用する。

1. レーザー延伸

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のがレーザー延伸である(Figure 1)。まず、延伸後に得られた繊維の密度および SEM 画像より、繊維の中空率とポイドの断面内分布およびサイズ分布を求め、得られた分布と、レーザー光の吸収係数を使って求めた繊維断面内温度分布との関連性を検討する。また、延伸繊維の力学物性も評価する。

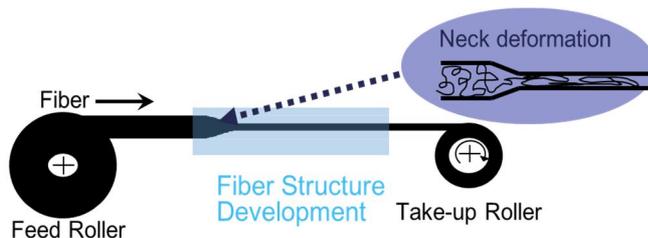


Figure 1. Schematic diagram of laser drawing.

2. SPring-8 の超極小角 X 線散乱測定法

SPring-8 の放射光を利用したその場測定によって、繊維のマイクロフィブリル構造はネック変形後 1ms 以内に形成されることが判っている。繊維構造が形成される際、マイクロポイドも形成されると考えられる。そこで、ネック変形以降、繊維構造が完成するまでの間に、ポイドおよびマイクロポイドが形成され、成長・融合・消滅していく過程を超極小角 X 線散乱によって評価する。延伸点から任意の距離まで離れた場所へ X 線を照射することで、ネック変形から任意の時間経過した時点の構造が評価できる。我々は、この方法で、0.2 ms 程度の時間分解能で繊維構造形成過程を実測した実績を有し、本研究でも同等の時間分解能での測定を行った。

3. SEM 断面観察及びマイクロ X 線 CT によるポイド観察

ネック延伸中の延伸機を停止し、ネック変形部試料を採集、エポキシで硬化させ切断実験を行い、ネック変形真ん中をマイクロトームで切ることで繊維断面画像が得られる。また、X 線 CT による繊維軸方向へのポイドの連続性観察を行った。撮像により HU 値(X 線 CT 特有の輝度を示す単位)の面積を示す HU ヒストグラムが得られる。繊維部の HU 値はほぼ 4137 以上であることがわかった。繊維軸方向に連続した断層画像が得られた。

4. 研究成果

1. ボイド形成に及ぼす PET 繊維の分子量

先行研究では、経験値として分かった延伸条件(延伸倍率、送出速度、レーザー出力の変化及び分子量依存性)による PET 繊維のボイド形成メカニズムを確認した。送出速度が速くなるほど延伸張力が増加し、送出速度 4.0 m/min ではボイドが形成されなくなった。送出速度の増加に伴ってネック変形時の歪速度も増加し、ネック変形に要する時間も短くなる。高速ほどボイドができ難いことは、ボイド形成に一定の時間を必要とすることが分かった。

ボイド形成に分子量依存性を確認するため、Figure 2 のように固有粘度(以下、IV)が異なる 3 種類の PET 繊維での延伸を行った。まず、延伸倍率 5.2 倍までは、いずれの IV でもボイド率が小さかったが、延伸倍率 6.0 倍以上では明瞭なボイドが生じ、IV が低いほど、また送出速度が遅くなるほど、ボイド率が大きくなる傾向がみられた。得られたボイド率は最大 63%で、送出速度 1.0m/min、延伸倍率 6.25 倍で延伸した場合だった。この結果は PET 繊維の軽量化に革新的な結果であると考えられる。

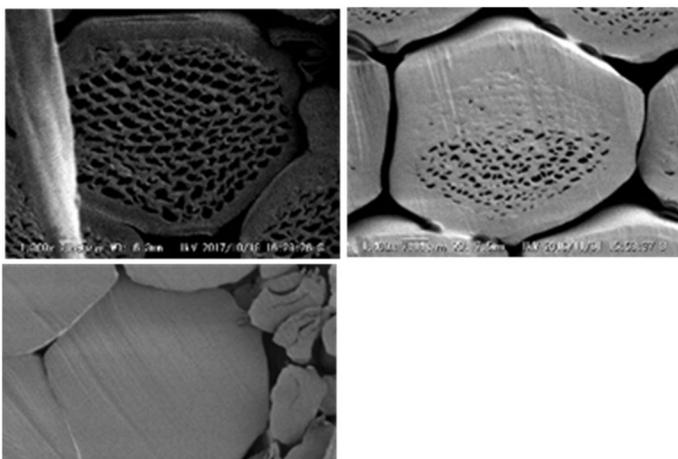


Figure 2. The SEM images for cross section of PET fibers of maximum draw ratio of intrinsic viscosity of (a) 0.44, (b) 0.6, (c) 1.32 dl/g.

2. SPring-8 の超高輝度 X 線源による超小角 X 線散乱のその場測定

SPring-8 の超高輝度 X 線源による超小角 X 線散乱のその場測定による Poly(ethylene terephthalate)(PET)繊維及び Poly(phenylene sulfide, 以下 PPS 繊維)のネック変形直後の USAXS 撮像および解析を行い、Figure 3 のような画像が得られた。USAXS の撮像範囲は $q = 0.008 - 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 程度であった。USAXS 撮像の際、PET は延伸応力 80 - 180 MPa で延伸を行った。

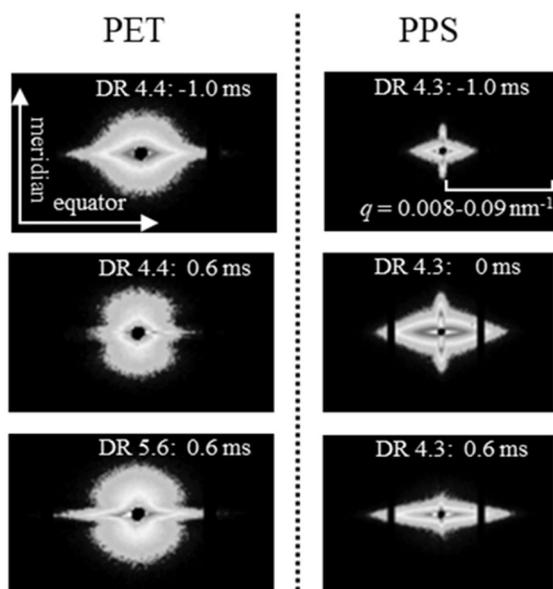


Figure 3. USAXS patterns of PET and PPS fiber. The draw ratio and elapsed time after necking are shown in figure.

PET 繊維の場合、ネック変形前の USAXS 像には、ほぼ等方性の散乱と赤道方向へのストリークが重なって見える。ネック変形後は、さらに X 字状の散乱が加わるように見える。最高倍率付近の DR5.6 まで延伸すると、この X 字状散乱が弱くなる一方で、ネック変形直後に子午線方向へのストリークが現れる。ネック変形直後に観察される子午線方向ストリークは、PPS 繊維では延伸

前から観察され、延伸直後にたいへん強くなった後、ほぼ消失する。両者に見られる赤道ストリークは、繊維軸に沿ったフィブリル構造を反映していると考えられる。

一方、PET で観察される X 字状の散乱は、低倍率延伸した際 SAXS 像に観察される X 字状散乱と対応しており、ネック変形時の剪断変形によって形成される Shear band 状構造を反映すると考えられる。最高延伸倍率付近で X 字状散乱が弱くなることは、この Shear band 構造が高倍率ほど不明瞭になることを示唆する。一方 PPS では、PET 同様 SAXS 像に X 字状散乱が観察されるにもかかわらず USAXS 像には観察されない。一方で延伸前から子午線ストリークが観察されることから、元々横縞状の密度ゆらぎが存在し、ネック変形時にこれが Craze 状になった後、ミクロフィブリル構造の形成に伴って消失すると考えている。

3. X 線 CT による繊維軸方向へのポイドの連続性観察

撮像により HU 値 (X 線 CT 特有の輝度を示す単位) の面積を示す HU ヒストグラムが得られる。繊維部の HU 値はほぼ 4137 以上であることがわかった。繊維軸方向に連続した断層画像を Figure 4 に示す。繊維断面内には、直径およそ 5-10 μm の比較的大きな低吸収率領域が観察された。X 線 CT の分解能が SEM より劣ることから、SEM で観察される複数のポイドが、X 線 CT では 1 つの低吸収率領域として認識されたと考えている。また繊維軸方向に沿った 800 μm の区間で繊維内部に観察される低吸収率領域の位置は、ほとんど変わっていない。したがって、低吸収率領域は少なくとも縦横比 80 倍以上に達するフィブリル状形態をとっており、実際のポイドも繊維軸方向に対して連続している可能性が高い。分子量が低いほどポイド分率の大きい繊維を作製しやすく、逆に分子量が高いほどポイド分率が高くなり難い。

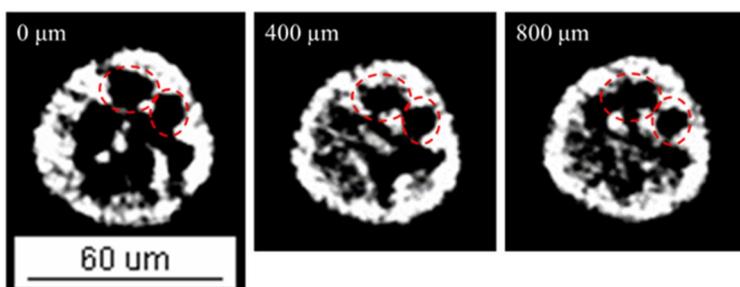


Figure 4. Cross sectional X-ray Ct images of drawn fiber observed under the condition of 25kV, 190 μA . Locations along the fiber axis are shown in the figure.

4. Fibril 構造の分子量依存性に関する取り組み

2019A の SPring-8 の FSBL アドバンス・ビームタイムに応募して、採択された。前回実験を明確に解析するため、固有粘度が異なる 3 種類の PET 繊維のフィブリル構造およびポイド形成メカニズムの確認に臨んだ。今回の実験では前回より位置分解能が高い SOPHIAS 検出器を用い、分子量がネック直後での USAXS 像変化におよぼす効果に注目して実験を行った。延伸した際の倍率と応力の関係による相関を確認するための USAXS を行った。Figure.5 に空気散乱を減算した後の USAXS 像を示す。高分子量であるほど高倍率まで安定した延伸が可能であり、加えて高応力を印加することができた。しかし、経過時間に依らず赤道方向に強い散乱がみられたが、これは繊維表面からの全反射によるものと考えられ、残念ながら試料に由来する散乱像は確認できなかった。使用した検出器の感度不足が原因だったと考えている。

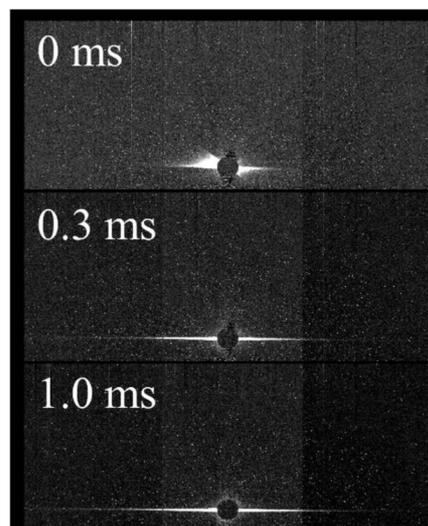


Figure 5. USAXS patterns of IV1.32 for a draw ratio of 5.7 and varying elapsed time after necking

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomisawa Ren, Ando Takumi, Ikaga Toshifumi, Kim Kyoungou, Ohkoshi Yutaka, Okada Kazuyuki, Masunaga Hiroyasu, Kanaya Toshiiji, Katsuta Hiroo, Funatsu Yoshitsugu	4. 巻 51
2. 論文標題 Ultra-SAXS observation of fibril-sized structure formation after the necking of poly(ethylene terephthalate) and poly(phenylene sulfide) fibers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 211 ~ 219
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-018-0143-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡崎真子, 山崎秀徳, 伊香賀敏文, 金慶孝, 大越豊
2. 発表標題 ポリエチレンテレフタレート繊維のレーザー延伸中でのボイド形成に及ぼす分子量の効果
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎秀徳, 岡崎真子, 伊香賀敏文, 金慶孝, 大越豊
2. 発表標題 レーザー加熱延伸時における繊維内部ボイド形成メカニズムの解明
3. 学会等名 繊維学会, 秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎秀徳, 鴨崎剛, 伊香賀敏文, 金慶孝, 大越豊
2. 発表標題 レーザー加熱延伸による繊維内部ボイド形成メカニズムの解明
3. 学会等名 2017繊維学会年次大会, 1P233, 東京, (2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 安藤巧, 大根田俊, 富澤練, 伊香賀敏文, 金慶孝, 大越豊, 岡田一幸, 増永啓康, 金谷利治, 勝田大士, 船津義嗣
2. 発表標題 超小角X線散乱 (USAXS) による纖維構造形成過程の解析
3. 学会等名 2017纖維学会年次大会、2P265、(2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 安藤巧, 大根田俊, 富澤練, 伊香賀敏文, 金慶孝, 大越豊, 岡田一幸, 増永啓康, 金谷利治, 勝田大士, 船津義嗣
2. 発表標題 超小角X線散乱 (USAXS) による纖維構造形成過程の解析
3. 学会等名 2017纖維学会秋季研究発表会、1B10、宮崎、(2017)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考