

令和 元年 6 月 12 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05910

研究課題名(和文) 繊維構造形成過程のその場観察による繊維強度発現機構の解明

研究課題名(英文) Study on the fiber strength by the in-situ observation of structure development

研究代表者

大越 豊 (Ohkoshi, Yutaka)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：40185236

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)：合成繊維は紡糸・延伸と呼ばれる工程で高分子材料を引き伸ばすことによって作成する。これらの工程で材料を引き伸ばすと、分子の向きが揃って強度など繊維の性質が顕著に増加することが知られているが、高強度繊維でさらに強度が増加する理由は良くわからなかった。本研究では、いろいろな条件で作成した繊維を引き伸ばした際の構造形成過程を高輝度X線ビームで観察し、その違いから強度向上メカニズムに迫った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

細くて長い繊維は、軽くて強く、それでいてしなやかな性質をもつ材料である。繊維製造時、繊維を構成する高分子鎖が引き伸ばされ、高次構造が形成される。この際、多くの分子が均等に力を支える様にすれば、より強い繊維が得られるはずである。この研究では、現在最も生産量が多い繊維であるポリエチレンテレフタレートを中心に、繊維の製造条件が得られた繊維の構造形成におよぼす影響を調べ、繊維の強度が決まるメカニズムの解明に挑んだ。

研究成果の概要(英文)：Most synthetic fibers are made by spinning and drawing processes in which the polymer materials are drawn to the fiber axis. It was known that the fiber strength are notably improved by the drawing with the alignment of the polymer chains, but the mechanism of further improve in fiber strength for high-strength fiber was not clear. In this study, the mechanism of strength improvement was analyzed by the difference in structure development of fibers produced by different conditions.

研究分野：繊維材料学

キーワード：X線散乱 レーザー 繊維 繊維構造形成 繊維強度 ポリエチレンテレフタレート シンクロトロン アンジュ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高速紡糸・延伸などによって配向した高分子材料が配向結晶化を起し、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。このことは、繊維・高分子材料のさらなる高強度化を考える際、従来の構造評価パラメータでは不十分であることを意味し、有用な指針となる新たな構造パラメータが求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、従来利用していた Bending Magnet タイプのビームラインよりもはるかに高輝度な Undulator 光源を備えた FSBL(BL03)を利用することによって、測定のス/N 比を改善すると共に時間分解能を 50 μ s まで向上させ、従来の測定では測定精度が低かった準安定構造の形成過程を高精度に測定することを目指した。測定対象としては、PET、PEN、PP を想定していた。このうち PP は、近年物性向上が著しいにも関わらず、PET/PEN よりも構造形成速度が速いため、従来の時間分解能では定量的解析が困難だった繊維材料である。紡糸・延伸条件を変えた試料について準安定構造の量、形態、および面間隔変化を調べ、得られた繊維の熱・機械的性質との関連性を定量的に解析することで、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した。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 次元秩序(nematic)構造が形成されてから、smectic 状もしくは偽六方晶的な準安定構造を経て配向結晶が安定化していく過程、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、10-20 μ s 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繊維の強度、弾性率、熱収縮挙動との対応関係を明らかにした。

3. 研究の方法

既存の熔融紡糸装置を使用したレーザー照射紡糸、および巻取速度を変えた熔融紡糸を行って得られた繊維について、延伸倍率を変えて連続的にレーザー延伸し、この際の構造形成過程を SPring8 の超高輝度 X 線源を使用した広角・小角 X 線回折測定によって解析すると共に、延伸後繊維の構造・物性を評価した。得られた結果のうち、特に準安定構造の形成から安定構造への移行過程に注目し、紡糸・延伸条件および延伸後繊維の熱・力学物性との間に成立する関係に注目した。

4. 研究成果

紡糸条件は 500 - 2000 m/min。いわゆる UDY から POY の下限に至る範囲とした。また延伸条件としては特に延伸応力約 80、100、150 MPa 付近の条件に注目した。この結果、延伸前の繊維(as-spun 繊維)作成時の紡糸速度および延伸倍率によって顕著に差が有ることが実証された。すなわち、低速紡糸繊維を低倍率で延伸した場合には smectic 相は形成されずに小角像に顕著な X 字状のパターンが観察され、均一なラメラ結晶の形成が優先しているとみられるのに対し、低速紡糸繊維を高倍率で延伸した場合には smectic 相を経たフィブリル状構造の形成が優先し、さらに高速紡糸(いわゆる POY)繊維では、おそらく紡糸時に形成されていた微結晶核の成長が優先する結果、smectic 相はほとんど形成されず、不均一なラメラ構造が形成されることが分かった。

また、これらの差を定量的に解析することにも成功した。すなわち、ネック変形後 0.3ms 付近で最大値を示し、その後消滅する smectic 相の量とサイズは、紡糸速度が増すほど減少した。また安定延伸できる最低応力では生じず、80MPa まで急増した後飽和した。延伸応力がそれ

以上増加した場合、量とサイズの変化は小さかったが、ネック変形から 0.3ms までの時間帯で、面間隔に明瞭な延伸応力依存性が観察されるようになった。得られた面間隔を経過時間 0 に外挿して得られた弾性率は、140-180°C と高温にもかかわらず約 40 GPa であり、延伸後の繊維が示すヤング率よりはるかに大きい。したがって、ネック変形によって引き揃えられ、その後 smectic 相に成長していくこの配向分子鎖が、ネック延伸時の応力を主に支える構造であることが強く示唆された。

さらに、Poly(ethylene terephthalate) 共重合体の連続ネック延伸過程における繊維構造形成、特に smectic 相の形態・秩序性および量の経時変化にも注目し、紡糸・延伸条件の効果を詳細に検討した。実験の結果、ネック変形後 0.3ms 付近で最大値を示し、その後消滅する smectic 相の量とサイズは、紡糸速度が増すほど減少した。また安定延伸できる最低応力では生じず、80MPa までで急増した後飽和した。延伸応力がそれ以上増加した場合、量とサイズの変化は小さかったが、ネック変形から 0.3ms までの時間帯で、面間隔に明瞭な延伸応力依存性が観察されるようになった。得られた面間隔は共重合により明瞭に短くなるのに対し、結晶の面間隔にはほとんど差が見られなかったことから、smectic 相から結晶への転移時に共重合成分が結晶外に押し出されることが強く示唆された。

以上の様に、ネック延伸後の smectic 相の量および経時変化、結晶化の誘導時間および進行速度、長周期の大きさおよびその経時変化という形で定量的に評価することに成功した。これらの結果は、それぞれの紡糸・延伸条件で作成した延伸繊維が持つ熱的・機械的性質を良く説明している。したがって、繊維構造形成過程の高時間分解能観察によって、繊維の熱・機械物性、特に繊維強度の発現機構を定量的に推定することができることが明らかになった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. R. Tomisawa, T. Ando, T. Ikaga, K.H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, H. Katsuta, Y. Funatsu, Ultra-SAXS observation of fibril-sized structure formation after the necking of poly(ethylene terephthalate) and poly(phenylene sulfide) fibers, *Polymer Journal*, 51, 211–219 (2019). (複数査読)
2. R. Tomisawa, S. Oneda, T. Ikaga, K.H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunag, T. Kanaya, H. Katsuta, Y. Funatsu, Effects of dimensions and regularity on the mechanical properties of the smectic phase formed during orientation-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 164, 163-173 (2019). (複数査読)
3. R. Tomisawa, T. Ikaga, K.H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, M. Masuda, Y. Maeda. Effect of melt spinning conditions on the fiber structure development of polyethylene terephthalate, *Polymer*, 116 367-377 (2017). (複数査読)
4. R. Tomisawa, T. Ikaga, K.H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, M. Masuda, Y. Maeda. Effect of draw ratio on fiber structure development of polyethylene terephthalate, *Polymer*, 116, 357-366 (2017). (複数査読)

他 3 件

〔学会発表〕(計 25 件)

1. Y. Ohkoshi, Fibril Structure Development and Strength of Polyester Fiber, ISDF2018, Nagoya, Japan (2018).

他 24 件

〔図書〕(計 2 件)

1. Y. Ohkoshi, R. Tomisawa and K.H. Kim, Effects of spinning speed and draw ratio on the fibril structure development of poly(ethylene terephthalate) fiber after neck-drawing, SPring-8/SACLA Research Frontiers 2017, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), 94-95 (2018)
2. Y. Ohkoshi, Quantitative design of fiber strength by structural development analysis of PET,

〔その他〕

ホームページ等：<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.jUkejekV.html>

6 . 研究組織

研究協力者氏名：金慶孝、綿岡勲、伊香賀敏文、富澤錬、増永啓康、岡田一幸、金谷利二、勝田大士、船津義嗣

ローマ字氏名：KyoungHou Kim, Isao Wataoka, Toshifumi Ikaga, Ren Tomisawa, Hiroyasu Masunaga, Kazuyuki Okada, Toshiji Kanaya, Hiroo Katsuta, Yoshitsugu Funatsu

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。