

研究種目：基盤研究（B）
研究期間：2006～2008
課題番号：18350113
研究課題名（和文） 繊維・フィルムの熔融成形における高次構造形成挙動に及ぼす流動履歴効果の解明
研究課題名（英文） Effect of flow history on higher order structure development in melt-processing of fibers and films
研究代表者
鞠谷 雄士（KIKUTANI TAKESHI）
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70153046

研究成果の概要：

本研究では、熔融成形過程における温度・応力場の制御を、特に長緩和時間を有する構造の形成や緩和挙動に注目して行い、分子差の絡み合い構造の変化に関する検討を通じた、成形品の構造・物性変化の発現機構を明らかにすることを試みた。

絡み合いの状態は、高次構造解析で確認することができないため、絡み合い制御の直接的証拠は得られないが、さまざまな間接情報、数値解析の併用により、絡み合い制御の有用性の一端を明らかにすることができた。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2006年度 | 8,600,000 | 2,580,000 | 11,180,000 |
| 2007年度 | 4,300,000 | 1,290,000 | 5,590,000 |
| 2008年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,000,000 | 4,500,000 | 19,500,000 |

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：分子配向、絡み合い、3次元複屈折、レーザー加熱紡糸、二軸延伸

1. 研究開始当初の背景

熔融状態の高分子材料内には、さまざまな『構造』が存在する。その中で、コンフォメーション、セグメント配向などの微小スケール・短緩和時間の構造は赤外吸収、複屈折測定などにより解析できるが、分子差の絡み合い、物理的ネットワーク構造などの、大スケール・長緩和時間の構造は、直接的な構造解析の手段がなく、十分な検討が行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、熱可塑性の結晶性高分子材料を対象として、熔融状態の高分子材料の『構造』の制御が、おもに結晶化を駆動力として進む自己組織化プロセスの制御につながるの観点から、両者の因果関係を明らかにすることを目的としている。本研究の知見を成形プロセス開発に応用することにより、従来にはない高次構造や特性を有する高分子材料を構築することが可能になるものと期待される。

3. 研究の方法

本研究は、この長緩和時間の『構造』の、溶融成形過程における制御性に注目したものである。但し、前記のようにこの『構造』の直接解析は不可能であるため、その後の結晶化による高次構造形成挙動との因果関係を明らかにするには、系統だった間接情報の収集が必要である。

そこで本研究では、溶融成形プロセスにおいて長緩和時間の『構造』を制御するためのさまざまな場を構築し、その結果生じる結晶化挙動や結晶化に伴って起こる分子配向挙動の差異を観測し、さらには、得られる成形品の高次構造・物性を解析することを通じて、

- (1)長緩和時間『構造』の制御が、高次構造形成挙動に影響を及ぼすことを実証する、
- (2)この長緩和時間『構造』の系統的な制御と、その結果生じる高次構造形成挙動の変化の解析を通じて、長緩和時間『構造』の制御性を定量的に明らかにする、
- (3)長緩和時間『構造』の制御を通じた高次構造制御を通じて、従来にない性能を有する高分子材料を創製する。

4. 研究成果

(1)ポリエチレンテレフタレート（PET）の溶融紡糸における高次構造形成制御

① ポリエチレンテレフタレート（PET）の溶融紡糸において、特に低紡糸速度の条件下で紡糸ノズル直下に炭酸ガスレーザーを照射して加熱すると高強度・高靱性の繊維が得られることを見出した。（図1）

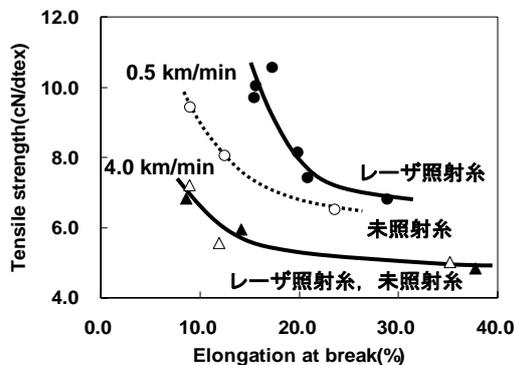


図1 レーザ照射による繊維強伸度の変化

そのメカニズムを溶融紡糸過程の数値解析と、粗視化分子動力学による絡み合い状態変化の解析を組み合わせることで検討した。その結果、絡み合い点間分子量分布制御という、高強度・高靱性化に対する新たな指針を得ることができた。

② さまざまな高次構造制御の適用により得られる高次構造の詳細を把握するため、小角X線散乱像のモデル解析による検討を行った。

③ PETの水冷紡糸において、エアギャップを極微小にするとドローレゾナンスの発生が抑制され紡糸系が安定化することを、幅広い紡糸条件のもとで確認するとともに、この新たな安定状態で形成される繊維の構造・物性の解析を行った。その結果、超急冷・超高歪速度条件下で繊維断面に構造分布を形成しつつ得られる繊維の中心部は、構造緩和により複屈折がほぼゼロでありながら、熱収縮する特異な構造を有することが明らかとなった。本プロセスにより得られた繊維については、絡み合い点密度が少なくなっていることも確認した。

④ PET繊維の直接紡糸延伸過程のオンライン計測では、ネッキング変形を伴う不安定挙動に注目して解析を行い、ネッキング変形の空間的移動に対応した周期的な構造分布が繊維中に存在すること、この分布を反映すると思われる挙動が単繊維の引張試験におけるワイブルプロットの解析から見出されることなどを明らかにした。

(2) フィルムの一軸および逐次二軸伸長

テンター式フィルム連続延伸装置、卓上型フィルム二軸延伸装置、卓上型フィルム一軸延伸装置を用い、様々な延伸温度、延伸条件にて結晶性のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムおよび非晶性のポリオレフィン共重合体（COC）フィルムの一軸および二軸延伸に関する検討を行った。

① PETフィルムのテンターによる延伸過程に関し、テンターを停止して取り出したフィルムの解析により、3次元複屈折の分布および広角X線回折像の分布を解析し、全体配向と結晶配向の方向が必ずしも一致しないことなどを見出した。

② 卓上型フィルム二軸延伸装置を用いてPETフィルムの逐次二軸延伸の検討を行い、結晶の面配向性を簡便に測定する手法を確立するとともに、一段目の延伸における構造形成の程度が二段目の延伸挙動及びその後の結晶化挙動にも大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

③ COCフィルムを用いて一軸延伸を行い、様々な延伸温度および歪速度下で応力と複屈折の発現を計測した。応力光学則の適用について議論するとともに、固体状態から溶融状態までの延伸挙動及び緩和挙動を把握した。

④ COCフィルムの逐次二軸延伸による検討を行い、一段目延伸時に形成される長時間緩和構造の、二段目延伸における崩壊・回

転が延伸挙動に影響を及ぼすこと、一段目延伸後の保持時間の変化により、二段目延伸の挙動が影響を受けること、二段目延伸後の緩和過程で、複屈折が負から正に変化する緩和挙動を示すことなどを見出した。(図2)

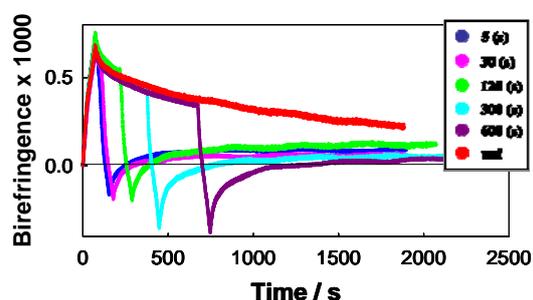


図2 COC フィルムの逐次二軸延伸における面内複屈折変化の1段目延伸後の保持時間依存性
(延伸温度 165°C、延伸倍率 $\times 1.5 \times 1.5$)

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 18 件)

- ①増田正人、宝田亘、鞠谷雄士、「熔融紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維の力学特性に対するノズル径の影響」, 繊維学会誌, 64, 4, 2009, 査読有
- ②K. Yamamoto, Y. Kawahara, M. Shioya, “Carbonaceous adsorbents produced from coffee lees”, Journal of Material Science, 44, 4, 1137-1139, 2009, 査読有
- ③ K.H.Jang, B.C.Kim, W.G.Hahm, T.Kikutani, “High-speed Melt Spinning of Nanoparticle-filled High Molecular Weight Poly(ethylene terephthalate)”, Int. Polymer Processing, 23, 2, 370-376, 2008, 査読有
- ④ M. Shioya, T. Kawazoe, R. Okazaki, T.Suei, S. Sakurai, K. Yamamoto, T.Kikutani, “Small-Angle X-ray Scattering Study on the Tensile Fracture Process of Poly(ethylene terephthalate) Fiber”, Macromolecules, 41, 13, 4758-4765, 2008, 査読有
- ⑤K. H. Kim, H. H. Cho, H.Ito, T.Kikutani, “Fiber Structure Development in High-Speed Melt Spinning of Poly(trimethylene terephthalate) (PTT) - On-line Measurement of Birefringence -”, Journal of Polymer Science, Part B, Polym. Physics., 46, 9, 847-856, 2008, 査読有
- ⑥C. Prahsarn, A. matsubara, S. Motomura, T. Kikutani, “Development of Bicomponent Spunbond Nonwoven Webs Consisting of Ultra-fine Splitted Fibers”, International Polymer Processing, 23, 2, 178-182, 2008, 査読有

⑦郡洋平、宝田亘、伊藤浩志、武部智明、南裕、金井俊孝、鞠谷雄士、「ポリプロピレンの高速熔融紡糸における低立体規則性成分ブレンドの効果」, 成形加工, 20, 11, 831-839, 2008, 査読有

⑧D. Kawakami, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, S. M. Chiao, B. S. Hsiao, T. Kikutani, “New insights into lamellar structure development and SAXSA/WAXD sequence appearance during uniaxial stretching of amorphous polyethylene terephthalate above glass transition temperature”, Macromolecules, 41, 8, 2859-2867, 2008, 査読有

⑨G. Nishikawa, M. Shioya, N. Iwashita, Y. Kawahara, “Carbonization behavior of L-tryptophan and gluten”, Journal of Materials Science, 42, 6, 2076-2080, 2008, 査読有

⑩H. Ito, K. Kazama, T. Kikutani, “Effects of Process Conditions on Surface Replication and Higher-order Structure Formation in Micromolding”, Macromolecular Symposia, 249&250, 1, 628-634, 2007, 査読有

⑪小林治樹, 塩谷正俊, 山下順也, 平野豊成, 「化学処理及び高温熱処理によって得られる PVDF 系炭素フィルムに含まれる細孔の形成機構」, 繊維学会誌, 63, 6, 152-158, 2007, 査読有

⑫H. Kobayashi, M. Shioya, T. Tanaka, T. Irisawa, “Synchrotron radiation small-angle X-ray scattering study on fracture process of carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) composite films”, Composites Science and Technology, 67, 15-16, 3209-3218, 2007, 査読有

⑬山本清志, 片桐正博, 古田博一, 伊藤浩志, 鞠谷雄士, 「回収PETボトルを原料とする複合繊維における繊維構造形成と捲縮の発現」, 成形加工, 18, 1, 80-86, 2006, 査読有

⑭Y. Kawahara, M. Kamo, K. Yamamoto, S. Ogawa, D. Terada, T. Kikutani, M. Tsuji, “Oligomer Deposition on the Surface of PET Fiber in Supercritical Carbon Dioxide Fluid”, Macromolecular Materials and Engineering, 291, 1, 11-15, 2006, 査読有

⑮W. G. Hahm, H. Ito, T. Kikutani, “Analysis of Necking Deformation Behavior in High-Speed In-Line Drawing Process of PET by On-Line Diameter and Velocity Measurements”, International Polymer Processing, 21, 5, 536-543, 2006, 査読有

⑯X.Q.Shi, M. Takasaki, H. Ito, T. Kikutani, “Structural Development and Properties of

Melt Spun Poly(butylene succinate) and Poly(butylene terephthalate-co-succinate-co-adipate) Biodegradable Fibers”, International Polymer Processing, 21, 1, 64-69, 2006, 査読有

⑰ D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, B. S. Hsiao, T.Kikutani, “Superstructure Evolution in Poly(ethylene terephthalate) during Uniaxial Deformation above Glass Transition Temperature”, Macromolecules, 39, 2909-2920, 2006, 査読有

⑱ M.Shioya, T.Kawazoe, J.Kojima, S.Sakurai, K.Yamamoto, T.Kikutani, “Small-angle X-ray scattering of long period structures forming bundles”, Polymer, 47, 10, 3616-3628, 2006, 査読有

[学会発表] (計20件)

① T. Kikutani, “Fiber Formation in Melt Spinning of Elastomeric Polymers”, Polymer Processing Society 25th Annual Meeting, March 2-5, 2009, Goa, India

② Y. Kohri, W. Takarada, H. Ito, T.Kikutani, T. Takebe, H. Minami, T. Kanai, “Effect of the Blending of Low Stereoregularity Component on Spinnability and Fiber Property Development in High-speed Melt Spinning of Polypropylene”, Polymer Processing Society American Regional Meeting, October 26-29, 2008, Charleston, USA

③ Q. Yuan, W.Takarada, H. Ito, T. Kikutani, “Effect of Laser-irradiation Heating on Fiber Structure Development in Melt Spinning of Polyoxymethylene”, Polymer Processing Society American Regional Meeting, October 26-29, 2008, Charleston, USA

④ X. Shi, Y. Kohri, M. Kitayama, W.Takarada, H. Ito, T. Kikutani, “Melt Spinning of Elastomeric Fibers”, Book of Extended Abstracts, Asian Workshop on Polymer Processing, pp.21-22, August 26-29, 2008, Tokyo Japan (Keynote)

⑤ R. Aoki, S.Yang, S.Nakai, W. Takarada, T.Kikutani, “Effect of Drawing History on Higher-structure Development in Sequential Biaxial Stretching of PET Film”, Book of Extended Abstracts, Asian Workshop on Polymer Processing, pp.179-180, August 26-29, 2008, Tokyo Japan

⑥ M. Kitayama, W. Takarada, H. Ito, T. Kikutani, “Fiber Structure Development in Melt Spinning of Polyether-ester

Elastomer”, Polymer Fibres 2008, July 9-11, 2008, Manchester, UK

⑦ Q. Yuan, W. Takarada, H. Ito, T.Kikutani, “Effect of Laser-irradiation Heating in Melt Spinning Process of Polyoxymethylene”, Polymer Fibres 2008, July 9-11, 2008, Manchester, UK

⑧ T.Kikutani, “Development of High-strength Polyester Fibers”, IUPAC Macro 2008, June 29-July 4, 2008, Taipei, Taiwan (Invited)

⑨ M. Kitayama, W. Takarada, H. Ito, T.Kikutani, “Mechanism of Fiber Formation in Melt Spinning of Polyester ether Elastomer”, Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, June 15-19, 2008, Salerno, Italy

⑩ T.Kikutani, “Fiber Structure Development in High-Speed Melt Spinning of PP/Thermo-plastic PVA Bicomponent Fibers”, 1st International Aachen-Dresden International Textile Conference, November 29-30, 2007, Aachen, Germany

⑪ T.Enya, H.Ito, T.Kikutani, “Water-quenching Melt Spinning of Poly(ethylene terephthalate) with Extraordinary Short Air Gap”, The Asian Workshop on Polymer Processing, October 21-24, 2007, Daejeon, Korea

⑫ T. Kikutani, “Fundamental Study on Fabrication of GI-Optical Fibers Utilizing Diffusion of Low Molar Mass Additives in Melt Spinning Process”, International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials, October 15-17, 2007, Shanghai, China (Plenary)

⑬ K. Nakahara, T. Kikutani, “Development of high-strength PET fibers using spin-line drawing system”, The Fiber Society Fall Annual Meeting and Technical Conference, October 9-11, 2007, Davis, CA, USA

⑭ A. Hamano, T. Kikutani, “Variation of drawability with storing time for melt-spun poly(ethylene terephthalate) fibers”, The Fiber Society Fall Annual Meeting and Technical Conference, October 9-11, 2007, Davis, CA, USA

⑮ T. Enya, H. Ito, T. Kikutani, “Melt spinning of poly(ethylene terephthalate) using water quenching bath placed at extremely short air-gap length”, The Fiber Society Fall Annual Meeting and Technical Conference, October 9-11, 2007, Davis, CA, USA

⑯ H. Ito, T. Kikutani, “Fiber Structure Development in Melt Spinning of Thermoplastic Poly(vinyl alcohol)”,

Polymer Processing Society Asia/Australia Meeting, July 12-14, 2007, Shanghai, China

⑰ T. Kikutani, "Analysis of fiber formation behavior during high-speed in-line drawing process of poly(ethylene terephthalate)", The 9th Asian Textile Conference, June 28-30, 2007, Taichung, Taiwan

⑱ T. Kikutani, "Control of higher-order structure of fibers through modification of melt spinning process", The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, May 27-31, 2007, Salvador, Brazil (Plenary)

⑲ H. Ito, K. Kazama, T. Kikutani, "Surface properties and internal structure of micro/nano molded plastics for application to optical devices", The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, May 27-31, 2007, Salvador, Brazil

⑳ Y. Yagisawa, H. Ito, T. Kikutani, "Simultaneous measurements of stress and birefringence development during extensional deformation of cyclic olefin copolymer", IUPAC International Symposium on Advanced Polymer for Engineering Technologies, October 10-13, 2006, Busan, Korea

[図書] (計20件)

① 鞠谷雄士, 「高分子材料の極限加工」、繊維学会誌、65, 1, 2-4 (2009)

② 鞠谷雄士, 「超高強度繊維」、工業材料、57, 1, 50-51 (2009)

③ 鞠谷雄士, 風間邦彦, 「レーザ照射溶融紡糸による高強度ポリエステル繊維の開発」、レーザ加工学会誌、15, 2, 128-132 (2008)

④ 鞠谷雄士, 「伸長プロセスにおける溶融構造制御」、Plastics Age Encyclopedia 進歩編2009, プラスチックスエージ、pp.87-97 (2008)

⑤ 鞠谷雄士, 「総論：高強度繊維開発」、精密高分子の基礎と実用化技術、中濱精一監修、シーエムシー出版、pp.56-65 (2008)

⑥ 埜口信一, 鞠谷雄士, 「PET の高分子量化と劣化抑制押出」、精密高分子の基礎と実用化技術、中濱精一監修、シーエムシー出版、pp.271-277 (2008)

⑦ 山崎斉, 鞠谷雄士, 「PET 繊維化に及ぼす添加剤の効果」、精密高分子の基礎と実用化技術、中濱精一監修、シーエムシー出版、pp.278-283 (2008)

⑧ 山崎斉, 三好利一, 鞠谷雄士, 「PET マトリックス中での添加剤の挙動」、精密高分子の基礎と実用化技術、中濱精一監修、シーエムシー出版、pp.284-289 (2008)

⑨ 高田悟史, 増田正人, 鞠谷雄士, 「レーザ

照射溶融紡糸による PET 繊維の高強度化」、精密高分子の基礎と実用化技術、中濱精一監修、シーエムシー出版、pp.290-300 (2008)

⑩ 仲原健介, 鞠谷雄士, 「紡糸線制御による PET 繊維の高強度化」、精密高分子の基礎と実用化技術、中濱精一監修、シーエムシー出版、pp.301-310 (2008)

⑪ 濱野陽, 鞠谷雄士, 「PET 繊維高強度化要因解析」、精密高分子の基礎と実用化技術、中濱精一監修、シーエムシー出版、pp.311-321 (2008)

⑫ 鞠谷雄士, 「紡糸・フィルム成形 - 10 年間の科学・技術の進歩 -」、成形加工、20, 8, 509-513 (2008)

⑬ 鞠谷雄士, 「成形品のオフライン複屈折計測法と計測事例」、LCD/光学材料における偏光・複屈折の制御・測定と応用、技術情報協会、pp. 76-90 (2008)

⑭ 鞠谷雄士, 「成形プロセスにおけるオンライン複屈折計測法と計測事例」、LCD/光学材料における偏光・複屈折の制御・測定と応用、技術情報協会、pp. 91-105 (2008)

⑮ 鞠谷雄士, 「ひろがる繊維の世界」、洗濯の科学、53, 2, 24-32 (2008)

⑯ 鞠谷雄士, 「繊維構造の形成機構と高性能繊維の開発」、繊維学会誌、63, 12, 417-422 (2007)

⑰ 鞠谷雄士, 「プラスチックの材料設計と成形加工性」、ポリファイル、44, 525, 18-22 (2007)

⑱ 塩谷正俊, 「シンクロトロン放射光小角散乱を用いた繊維・フィルムの変形・破壊過程の解析」、成形加工、19, 3, 143-149 (2007)

⑲ 鞠谷雄士, 「基礎高分子科学」(高分子学会編)、175-179 (2006)

⑳ 鞠谷雄士, 竹村憲二監修, 「図解プラスチック成形材料」(社) プラスチック成形加工学会編、283p (2006)

[その他]

ホームページ

<http://kikutani.op.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鞠谷 雄士 (KIKUTANI TAKESHI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70153046

(2) 研究分担者

塩谷 政俊 (SHIOYA MASATOSHI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：10196363

伊藤 浩志 (ITO HIROSHI)

(2006～2007年度)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20259807

宝田 亘 (TAKARADA WATARU)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：50467031

(3)連携研究者

伊藤 浩志 (ITO HIROSHI)
(2008年度)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：20259807