

平成21年 5月31日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18550191
 研究課題名（和文） 時間分解能1ミリ秒以下でのその場測定による繊維構造形成機構の解明
 研究課題名（英文） Analysis of Fiber Structure Development by in-situ measurement of less than one millisecond's time-resolution.
 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

研究成果の概要：ポリエステル繊維をはじめとする合成繊維を製造する際、繊維を引き伸ばすことによって材料である高分子を引き揃え、繊維特有の性質を発現させている。この際、引き揃えられた高分子が繊維特有の構造（繊維構造）を形成するのに要する時間は1ミリ秒程度とごく短く、これまで高精度な測定はできなかった。本研究では、レーザー光を照射して繊維を瞬間的に加熱することによって0.2ミリ秒程度の時間分解能で測定できるようにし、種々の繊維材料について繊維構造が形成されていく様子を調べた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,400,000	0	1,400,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	660,000	4,260,000

研究分野：高分子高次構造形成

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，時間分解能，レーザー延伸，配向結晶化，2次元秩序構造，PET，PEN，PTT

1. 研究開始当初の背景

繊維高分子材料は、高速紡糸・延伸等により分子鎖が選択的に配向し、配向結晶化することによりいわゆる繊維構造が形成される。配向結晶化速度は等方性の場合と比較して4桁から5桁も速く、結果として得られる繊維構造も等方性的高分子材料を結晶化させて得られるものとは明瞭に異なる。このこと自体は合成繊維の開発当初から知られており、配向結晶化のメカニズムや繊維構造のモデルについても多くの報告が有

った。しかし、繊維の連続延伸工程において、繊維構造が形成されていく過程を直接計測した報告はほとんど無かった。

2. 研究の目的

走行中の繊維に炭酸ガスレーザーを照射して急速かつ均一に加熱し、瞬間的に延伸することにより、繊維の延伸点位置を非接触で0.1-0.5mm程度の範囲に固定することができる。このため、繊維構造形成過程を、延伸点からの距離の関数として精密に

測定できる。本研究の目的は、この方法を利用し、実際に繊維構造が形成されていく過程を、1 ミリ秒以下の時間分解能で、X線回折、エネルギー解析、変形挙動の面から多面的かつ定量的に解析することである。

この研究により、合成繊維が開発されて以来の基本問題に迫る点で意義深いのみならず、これまで測定が難しかった実際の繊維製造条件における繊維構造形成過程を定量的に解析できる点で実用的な意義も大きい。具体的には、例えば繊維構造形成初期に明瞭に観察されるフィブリル構造の量・サイズ等を解析することにより、繊維の物性発現メカニズムを定量的に解析することが可能であり、繊維の高強度化等の高性能化に際して有力な解析手法を提供できる。

3. 研究の方法

測定装置の概略を図1に示す。供給ローラーから供給された繊維は、炭酸ガスレーザーの照射によって加熱されてレーザービーム内でネック延伸され、巻き取られる。この過程での温度プロフィール、直径プロフィール、X線回折像を、それぞれ赤外温度計、ビデオカメラ、イメージングプレートにて非接触測定すると共に、糸張力計により延伸張力を測定する。測定結果は、それぞれの測定位置とレーザー光軸との距離 D の関数として得られる。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、小角散乱像の双方を撮像することができる。

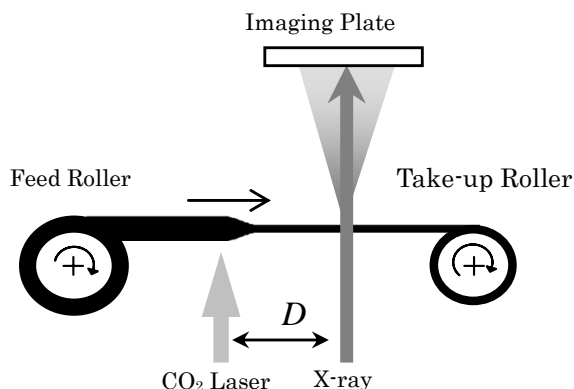


図1 測定システムの概念図

4. 研究成果

本研究では、種々の分子量の Poly(ethylene terephthalate) (PET)、 Poly(tetra-methylene terephthalate) (PTT)、 Poly(butylene terephthalate) (PBT)、 Poly(ethylene naphthalate) (PEN)、 Poly(vinyl alcohol) (PVA)、および Polypropylene (PP)

について、温度プロフィールと X線回折測定を行うと共に、時間分解能および位置分解能の向上を試みた結果、以下のことがわかった。

PETの繊維構造解析過程では、ネック変形直後にフィブリル状の形態を持つ2次元秩序構造が形成され、1.0 ミリ秒後程度から顕著になって数ミリ秒まででほぼ完了する配向結晶化により繊維構造が形成される。PETの分子量が大きいほど結晶化の開始および完了が明瞭に遅れることが明らかになった。これに対し、結晶化自体の進行速度は余り変化せず、また典型的な配向結晶化を起こす条件では延伸倍率が配向結晶化の速度におよぼす影響もそれほど顕著ではない。フィブリル状構造自体はネック変形直後に形成されていることが示唆されるが、小角像に繊維構造パターンが現れるのは結晶化の進行とほぼ一致している。

このようなフィブリル状の形態を持つ2次元秩序構造は、PENの繊維構造形成過程でも形成されていることが判明した。

一方で、PTTやPBT、PVA、PPでは、ネック延伸から1ミリ秒以内に結晶性回折が現れる。互いに似通った分子鎖構造を持つPET、PTT、PBT、PENのうち、PETとPENでは2次元秩序構造が観察され、PTTとPBTでは観察されなかったことは注目し得る。これらの繊維でも2次元秩序構造が形成されている可能性は否定できないが、存在したとしてもほぼネック変形が進行している間だけであり、PETやPENのようにネック変形後もしばらくの間準安定構造として存在し続けることはない様である。特にPVAは、結晶性回折が現れる時点以降でもかなりの変形が起きており、繊維が配向結晶化しつつ延伸されていることが示唆される。

PETでは、フィブリル状構造の萌芽はネック変形直後に形成されていることが示唆されるのに対し、小角像に明瞭な繊維構造パターンが現れるのは数ミリ秒経過後である。PTTでも、上記の様に配向結晶化はネック変形直後に起こるが、小角回折像に2点像が現れるのはネック変形後10ミリ秒以上経過してからである。以上のように、現時点では配向結晶化と繊維構造形成が必ずしも単純に一致しないことがわかってきたと言えよう。また傾斜写真の撮影を行ったところ、2次元秩序構造に傾斜配向は認められなかったことから、分子鎖のtiltingは、2次元秩序構造が結晶に転移する際に起こっているようである。

さらに、繊維温度測定の結果より、外力によって加えられた仕事が延伸点ですべて温度上昇に結びついているわけではなく、一部の仕事はいったん内部エネルギーとし

て蓄えられ得ていることが実証された。このことは、外力による仕事によって配向結晶化および繊維構造形成が誘起されていることをエネルギー的に証明している。

以上の成果は、合成繊維の繊維構造ができていく過程を、実際の繊維生産に近い条件で、しかも PET、PTT、PBT、PEN、PVA、PP といった多くの繊維材料について詳細に測定した初めての研究と言って良く、招待講演やポスター発表賞を多く受けるなど、国内外から高い評価を得ている。今後、再びこのような研究費を得ることができたならば、是非とも具体的な事例、例えば紡糸条件の検討等と組み合わせ、繊維構造形成過程と得られた繊維の構造・物性との対応について検討したいと思っている。

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 5 件)

- ① T. Yamaguchi, K. Kim, T. Murata, M. Koide, S. Hitoosa, H. Urakawa, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Kotera, K. Kajiwara, Initial Stage of Fiber Structure Development in the Continuous Drawing of Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **46**, 2126-2142, (2008), 査読有.
 - ② K. H. Kim, Y. A. Kang, T. Murata, S. Ikehata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Koide, H. Urakawa, M. Kotera, Initial Structure Development in the CO₂ Laser Heated Drawing of Poly(trimethylene terephthalate) Fiber, *Polymer*, **49**, 5705-5713, (2008), 査読有.
 - ③ 伊香賀敏文, 遠藤雅紀, 黒田幸司, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 鴻野勝正, 中井浩一, ヒーター加熱とレーザー照射加熱の併用によるポリ乳酸/ε-カプロラク톤共重合体モノフィラメントの延伸, 繊維学会誌, **64**, 181-186, (2008), 査読有.
 - ④ A. J. Uddin, Y. Mashima, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, A. Sakamoto, R. Kuroda, Drawing Behavior and Characteristics of Laser-Drawn Polypropylene Fibers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **44**, 398-408, (2006), 査読有.
 - ⑤ A. J. Uddin, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, R. Endo, T. Hara, Effects of Take-Up Speed of Melt-Spinning on the Structure and Mechanical Properties of Maximally Laser-Drawn PA9-T Fibers, *International Polymer Processing*, **21**, 263-271, (2006), 査読有.
- [学会発表] (計 21 件)
- ① 池島総一郎, 金慶孝, 會田亮, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 姜英娥, 浦川宏, 綿岡勲, ポリプロピレン繊維の炭酸ガスレーザー加熱延伸工程における繊維構造形成過程の解析, 成形加工シンポジウム'2008, 2008.10.31-11.1, 福井.
 - ② 金慶孝, 會田亮, 姜英娥, 池島総一郎, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 綿岡勲, 浦川宏, PEN 繊維の連続レーザー延伸過程における繊維構造形成初期過程の解析, 成形加工シンポジウム'2008, 2008.10.31-11.1, 福井.
 - ③ 池島総一郎, 金慶孝, 大越豊, 奈倉正宣, 後藤康夫, 綿岡勲, 浦川宏, ポリプロピレン及びポリビニルアルコール繊維の炭酸ガスレーザー延伸工程における X 線回折像の変化, 第 17 回繊維連合研究発表会, 2008.8.28-29, 奈良.
 - ④ 會田亮, 金慶孝, 池島総一郎, 姜英娥, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 炭酸ガスレーザー加熱延伸によって形成された Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) の繊維構造と物性, 2008 年度繊維学会年次大会, 2008.6.18-20, 東京.
 - ⑤ Young Ah Kang, Kyoung Hou Kim, Takahisa Murata, Soichiro Ikehata, Yutaka Ohkoshi, Yasuo Gotoh, Masanobu Nagura, Mitsuharu Koide, Hiroshi Urakawa, Masaru Kotera, On-Line Measurement of Fiber Structure Development with Synchrotron Radiation on Laser Drawing of Poly(vinylidene fluoride), 2007 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers and Fibers, 2007.11.8-10, Pusan.
 - ⑥ 姜英娥, 金慶孝, 村田尚久, 池島総一郎, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 小出光治, 浦川宏, 小寺賢, Analysis of fiber structure development on CO₂ laser heated drawing process for poly(vinylidene fluoride), 2007 年度繊維

- 学会秋季研究発表会, 2007.10.26, 京都.
- ⑦ 金慶孝, 姜英娥, 村田尚久, 池島総一郎, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 小出光治, 浦川宏, 小寺賢, 繊維温度と X 線回折のオンライン測定による Poly(trimethylene terephthalate) 繊維の構造形成過程に関する研究, 第 56 回高分子討論会, 2007.9.20, 名古屋.
- ⑧ Young Ah Kang, Kyoung Hou Kim, Takahisa Murata, Soichiro Ikehata, Yutaka Ohkoshi, Yasuo Gotoh, Masanobu Nagura, Mitsuharu Koide, Hiroshi Urakawa, Masaru Kotera, Analysis of Fiber Structure Development on the Laser-Drawing Process of Poly(trimethylene terephthalate), 36th Textile Research Symposium at Mt. Fuji, 2007.8.5-7, 三嶋
- ⑨ 金慶孝, 姜英娥, 村田尚久, 池島総一郎, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 小出光治, 浦川宏, 小寺賢, Poly(trimethylene terephthalate) 繊維の CO₂ レーザー加熱延伸過程における初期構造形成過程, 2007 年度繊維学会年次大会, 2007.6.20-22, 東京.
- ⑩ 池島総一郎, 金慶孝, 姜英娥, 村田尚久, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 小出光治, 浦川宏, 小寺賢, Poly(trimethylene terephthalate) 繊維のレーザー延伸工程における温度プロフィールと繊維構造形成, 2007 年度繊維学会年次大会, 2007.6.20-22, 東京.
- ⑪ 村田尚久, 金慶孝, 姜英娥, 池島総一郎, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 山口貴義, 小出光治, 浦川宏, 小寺賢, 繊維温度と X 線回折のその場測定によって解析したネック変形後 1 ms 以内におけるポリエチレンテレフタレート繊維の構造形成, プラスチック成形加工学会年次大会, 2007.6.7, 東京
- ⑫ 外狩由紀, 山口貴義, 金慶孝, 姜英娥, 村田尚久, 小出光治, 大越豊, 浦川宏, 小寺賢, 後藤康夫, 奈倉正宣, PET 繊維の分子量がレーザー延伸中の繊維構造形成におよぼす効果, 成形加工シンポジウム, 2006.11.22-23, 岐阜.
- ⑬ 池島総一郎, 村田尚久, 金慶孝, 山口貴義, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 浦川宏, 小寺賢, レーザー加熱延伸工程における繊維構造形成機構の直接計測評価, 計測自動制御学会中部支部シンポジウム 2006.10., 上田.
- ⑭ Y. Togari, T. Yamaguchi, K. Kim, Y. Kang, T. Murata, M. Koide, Y. Ohkoshi, H. Urakawa, M. Kotera, Y. Gotoh, M. Nagura, K. Kajiwara, Dependence of molecular weight on the fiber structure development of Poly(ethylene terephthalate) on the laser drawing process, Nano-Macro Interactive Solution and Hybrid Technology for Practical Application, 2006.9.26-28, Ueda
- ⑮ T. Murata, T. Yamaguchi, K. Kim, Y. Kang, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Koide, H. Urakawa, M. Kotera, M. Masuda, T. Kikutani, Crystallization behavior of laser drawn Poly(ethylene terephthalate) analyzed by temperature profiles, Nano-Macro Interactive Solution and Hybrid Technology for Practical Application, 2006.9.26-28, Ueda
- ⑯ 山口貴義, 金慶孝, 姜英娥, 村田尚久, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 小出光治, 浦川宏, 小寺賢, 増田正人, 鞠谷雄士, 超高輝度 X 線回折によって観察した PET の繊維構造形成におよぼす分子量の影響, 繊維学会秋季研究発表会, 2006.9.19-20, 金沢
- ⑰ T. Yamaguchi, S. Hitoosa, T. Murata, M. Koide, Y. Ohkoshi, H. Urakawa, Y. Gotoh, M. Kotera, M. Nagura, K. Kajiwara, On-Line X-Ray Analysis on the Continuous Drawing Process of Poly(Ethylene Terephthalate) Fiber, PPS-22, 2006.7.6, Yamagata
- ⑱ 山口貴義, 村田尚久, 小出光治, 人長秀治, 浦川宏, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 小寺賢, 梶原莞爾, ミリ秒単位で観察した PET の繊維構造形成, 繊維学会年次大会, 2006.6.12-14, 東京.
- ⑲ 村田尚久, 山口貴義, 大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 小出光治, 人長秀治, 浦川宏, 小寺賢, 梶原莞爾, レーザー延伸過程における PET の繊維構造形成過程の解析, 繊維学会年次大会, 2006.6.12-14, 東京.
- ⑳ Y. Ohkoshi, T. Yamaguchi, M. Koide, H. Urakawa, Y. Gotoh, M. Kotera, M. Nagura, M. Masuda, T. Kikutani, Milli-seconds Observation of Fiber Structure Development of PET, Shino-Japanese Fiber Symposium

2006.6.12, Tokyo.

- 21 大越豊, 山口貴義, 村田尚久, 後藤康夫, 奈倉正宣, 浦川宏, 小出光治, 人長秀治, 小寺賢, ポリエチレンテレフタレート繊維の連続延伸工程における繊維構造形成過程の X 線回折による観察, プラスチック成形加工学会年次大会, 2006. 5.24-25, 東京.

[その他]

研究成果公表 Web ページ :

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/soar/profile.do?lng=ja&id=jUkejekV>

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

奈倉正宣 (NAGURA MASANOBU)
信州大学・繊維学部・教授
研究者番号 : 70021178

後藤康夫 (GOTOH YASUO)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号 : 60262698

(3)連携研究者 (2006-2007 年度研究分担者)

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

小寺 賢 (KOTERA MASARU)
神戸大学・工学部・助教
研究者番号 : 80403301

(4)研究協力者

綿岡勲 (WATAOKA ISAO)
京都工芸繊維大学・繊維科学センター・
特任助教
研究者番号 : 70314276

金 慶孝 (KIM KYOUNG HOU)
信州大学・ナノテク高機能ファイバーイノベーション連携センター
特任助教
研究者番号 : 30504550

姜 英娥 (KANG YOUNG AH)
信州大学繊維学部・外国人研究員
研究者番号 : 60557627