

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06481

研究課題名(和文) グリーン溶媒から創製される高性能繊維の強度発現機構解明とさらなる性能向上

研究課題名(英文) Preparation of high strength fiber using green solvent

研究代表者

後藤 康夫 (Gotoh, Yasuo)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60262698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：引張強度が2GPa以上の高強度ポリアクリロニトリル繊維を、リサイクル性に優れるイオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを溶媒として湿式紡糸・二次延伸より作製した。高分子量樹脂と紡糸・延伸条件の最適化により平均強度が2.3GPaの高強度繊維の作製に成功した。二次延伸倍率増加に伴う分子配向度の増大によって引張試験時の応力が大きくなるにも関わらず、初期弾性率や破断伸度に大きな変化は見られなかった。特に破断伸度は、どの延伸倍率でも約12%の一定値を示した。この伸度は高強度繊維としては非常に大きく、極めて高タフネスな繊維であることを意味し、他の高強度繊維にはない特徴である。

研究成果の概要(英文)：High strength polyacrylonitrile (PAN) fibers with tensile strength of over 2 GPa were prepared by wet spinning using a good recyclable ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, as a solvent. High strength fiber with the highest average tensile strength of 2.3 GPa was successfully obtained by use of high molecular weight resin and optimization of spinning and secondary drawing conditions. The stress during tensile measurement was enhanced with increase of secondary drawing ratio owing to raise of degree of molecular orientation, but initial modulus and elongation at break were barely changed regardless of the draw ratio. In especial, for highly drawn fibers, the elongation at break was almost constant at ca. 12%. This value was considerably large for high strength fiber, which means that the PAN fibers in this study had high toughness. This was a very unique character among high strength fibers.

研究分野：繊維材料

キーワード：高強度繊維 イオン液体 アクリル 溶液紡糸

## 1. 研究開始当初の背景

繊維の高強度・高弾性率化は、省資源・省エネルギーと材料の信頼性向上をもたらすステナビリティ社会ならびに安全安心社会の構築に貢献する重要課題である。その中で、スーパー繊維と称される引張強度 2 GPa 以上の高強度繊維の多くは、溶液紡糸の一種の“湿式紡糸”で作られる。本課題で取り上げるポリアクリロニトリル(PAN)繊維も湿式紡糸で製造され、衣料・産業用途に加え、炭素繊維(CF)前駆体として非常に重要な繊維素材である。期待される成長分野の一つに「炭素繊維・複合材料」が挙げられ、高性能CFおよび複合材料の製造プロセスはその中核をなす。高性能CFの9割はPAN繊維より製造されている。CF向けPAN繊維は、DMF、DMSO等の極性有機溶媒や塩化亜鉛等の無機塩濃厚水溶液を溶媒とした湿式紡糸で製造される。PAN分子鎖の直線的配列は、得られるグラフィイト配向の前駆構造となるため、PAN繊維を高度に延伸・配向させて高強度・高弾性率化することはCFの高性能化に欠かせない。すなわち高強度PAN繊維はCF製造の観点からも重要である。一方でPAN繊維の引張強度は、学術論文では1.8GPaが過去最高値であり、それ以上の高強度化に関する検討は長らく停滞している。

一方、本課題の研究代表者は、湿式紡糸・延伸に関して蓄積した知見をいかしてPAN繊維の高強度化について検討を重ねた結果、グリーン溶媒として注目されるイオン液体(IL)の一つ、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(BmimCl)を溶媒としたPAN溶液を、純水で凝固させて湿式紡糸すると延伸性に優れた透明ゲル繊維となること、乾熱延伸により強度1.8GPa、弾性率25GPaもの高強度・高弾性率PAN繊維を実現できること、を見いだした。この結果は、凝固液が純水のみと環境面で優位性があり、さらに平均分子量14万の汎用PANを原料とし、ポリマー濃度も10%と実用に供せられる紡糸条件で実現している。このような条件下で、従来報告されている強度最高値に比肩し、実用されるCF前駆体PAN繊維の2倍に達する。この知見は、申請直前に得られたばかりの成果であり、高強度化を実現した構造的要因の解明や紡糸・延伸条件の追求は十分に行われていない状況であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、PAN/BmimCl溶液のゲル紡糸ならびに二次延伸によって得られた過去最高レベルの強度を有するPAN繊維に関して、その強度発現機構を詳細に調べるとともに、更なる高強度化につながる条件を明らかにし、強度2GPaを超える高強度PAN繊維を作製することを目的とした。また、繊維の耐久性に関わるフィブリル化発現の原因や得られた高強度PAN繊維のCF化についてもあわせて検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 繊維の作製

種々の分子量を有するアタクチックPANホモポリマーを懸濁重合により合成した。BmimClに加熱溶解し紡糸液とした。紡糸および二次延伸は以下の手順で行った。100に加熱した紡糸溶液をノズルよりエアギャップを通して2~30の水中に押し出し凝固させた。紡糸工程で3倍の浴中での湿延伸、洗浄による脱溶媒、を行うことで、As-spun繊維を作製した。これを180前後の定温で連続的に二次延伸し、高強度化を図った。

### (2) フィブリル化試験

繊維の耐久性に大きく関わるとされるフィブリル化試験は、水/メタノール混合液中に5mm長にカットした繊維を投入し、自転公転ミキサーを用いたジルコニアボールミリングにより実施した。

### (3) 炭素繊維化

分子量20万で引張強度約1.5GPaの高強度PAN繊維を前駆体として、耐炭化処理・炭素化処理を行い、CFを作製した。

## 4. 研究成果

### (1) 高強度PAN繊維

BmimClを溶媒とするPAN溶液を湿式紡糸すると、水のみを凝固液とした場合、速やかに固化し透明でマクロには均一なAs spun繊維が得られた。このAs spun繊維は、水温を低くするほど、ゲル化による固化が優先的となり、マイクロボイドが極めて少ない均一な構造を有することが小角X線散乱測定より確認された。また構造の均一性向上に伴い二次延伸倍率および引張強度も高くなった。DMSOのような一般的な有機溶媒から作製した繊維は水単体を凝固液として用いた場合、マイクロボイド・マクロボイドとも多量に形成され、二次延伸性・力学物性とも極めて劣悪となる。これに対し、BmimClを溶媒とすると、後述するように、過去の学術論文で、最も高強度なPAN繊維を得ることができたことは大きな成果である。BmimClがPANの紡糸に適した溶媒である理由は、静電相互作用のため分子間に大きな摩擦が生じ、そのため粘性が高くなる。その結果、分子鎖が動くゆとりが失われて相分離の起こり難くなり、代わりにゲル化優先で均一な状態で固化が進むためと結論づけた。

次に延伸繊維の力学物性について述べる。Fig.1に、二次延伸時の繊維にかかる応力(延伸応力)と延伸繊維の引張強度の関係を示す。図中、M.W.と数値は原料ポリマーの粘度平均分子量を表している。延伸応力は、概ね延伸倍率と対応している。最大二次延伸倍率は分子量に依存せず、約10倍であった。延伸応力は、高分子量ほど大きくなり、それと対応して強度が大きくなった。最大強度(15本の平均値)は、M.W.100万・11倍延伸繊維で2.31GPa(19.6cN/dtex)に達した。この強度は、本課題の目標をクリアするとともに我々

が知る限り、これまでの学術論文中、PAN 繊維としては最高値であり、本 PAN 繊維のポテンシャルを示したといえる大きな成果である。

一方、弾性率と伸度は、Fig.2 の応力 - ひずみ曲線(M.W.100 万)に示すように、延伸倍率が増加しても大きな変化は見られなかった。特に破断伸度が約 12%と、強度 2GPa を超え、高性能繊維としては他に類を見ない特徴である。この結果は、本 PAN 繊維が高タフネス(高破壊エネルギー)であり、構造材料としての信頼性が高いことを示す。非常に高い伸度の原因は、応力印可に伴う広角 X 線回折プロファイルの変化測定よりヘリックス構造から平面ジグザグ構造への転移の寄与が大きいと推定された。

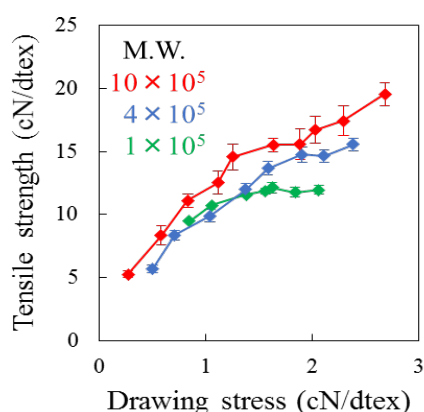


Fig.1 Relationships between drawing stress and tensile strength for drawn PAN fibers with different molecular weights.

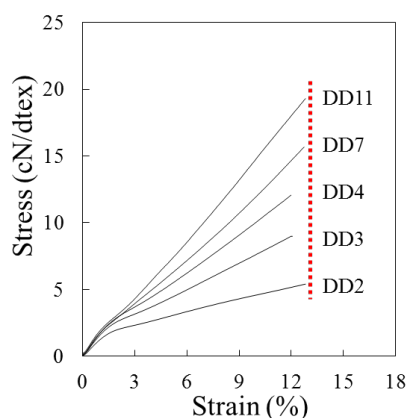


Fig.2 Stress-strain curves of drawn PAN fibers with different secondary drawing ratios. The molecular weight was  $10 \times 10^5$ .

## (2) 高配向 PAN 繊維のフィブリル化と抑制

アクリロニトリル成分のみからなる PAN は、二次延伸後に高配向な配向構造を形成するため、本質的にマイクロフィブリルを形成しやすい。したがって、摩擦等により表面から微細な繊維状に剥がれ落ちる“フィブリル化”が起こる。この現象は、繊維材料としての耐

久性を著しく低下させるので、一般的には好ましくない物性である。したがって、本 PAN 繊維の高タフネス性を活かし、より信頼性を高めるためには、フィブリル化を抑制する必要がある。本研究では、PAN の強い凝集力を弱めて、湿式紡糸時の凝固挙動を変化させることを目的として、3wt%の酢酸ビニルをモノマーとして共重合させた PAN (P(AN-co-VAc))を用いて BmimCl 溶液より紡糸し、PAN ホモポリマーとフィブリル化挙動を比較した。両者の比較のために、フィブリル化が起こりやすい分子量を低めに抑えた分子量 15 万の樹脂を用い、紡糸・延伸条件を揃えて結晶配向度・結晶化度や引張物性がほぼ同一の繊維を準備した。Fig.3 にフィブリル化試験後の各延伸繊維の光学顕微鏡像を示す。PAN 単体繊維は、ボールミリングにより激しく損傷し、著しくフィブリル化した。これに対して酢酸ビニルを共重合させた繊維は、フィブリル化が大幅に抑えられた。

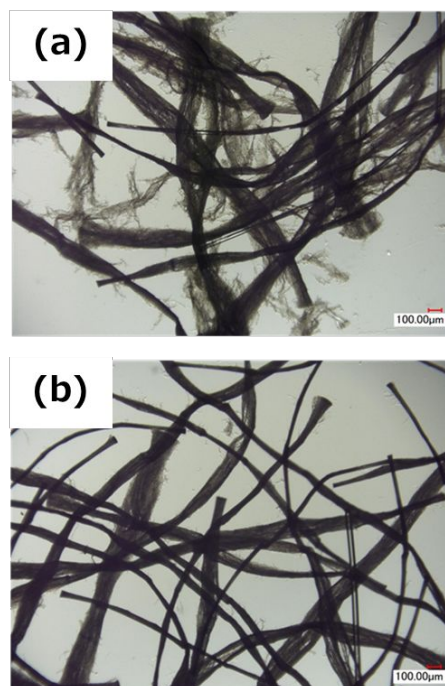


Fig.3 Optical micrographs of the drawn fibers after fibrillation test; (a) PAN homopolymer, (b) P(AN-co-VAc).

この原因を調べるために測定した二次元での小角 X 線散乱像を Fig.4 に示す。図より、PAN 単体繊維には中心付近に強い散乱が見られたのに対して、共重合体では散乱が大幅に抑えられ、マイクロレベルでの構造的な均一性の高さを確認できた。

さらに紡糸液を種々の温度の水中に吐出し、時間を変えて凝固の様子を調べた相図からマクロレベルでも共重合体は均一性が良好であることが確かめられた。

以上の結果より、少量のモノマー導入によって分子鎖の凝集力を低下させ、凝固・延伸時の相分離の促進を抑制することで、引張

特性を落とさずにフィブリル化を低減できた。耐久性向上のためには重要な知見であると考えられる。

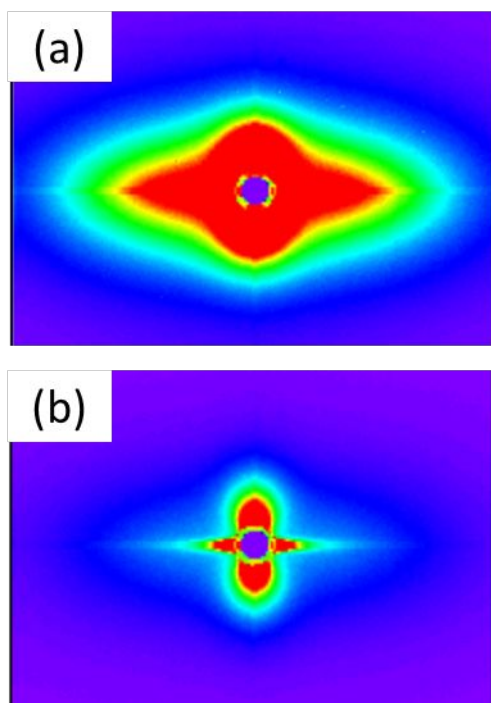


Fig.4 2-D SAXS images of the drawn fibers after fibrillation test: (a) PAN homopolymer, (b) P(AN-co-VAc).

### (3) 高強度 PAN 繊維の炭素化

本研究で作製した引張強度が約 1.5GPa の高強度 PAN 繊維を前駆体として、255 の空气中で耐炭化処理し、引き続き 1000 の Ar 中で炭素化処理を行い CF を得た。Fig.5 に CF の SEM 像を示す。市販品の PAN 系 CF に見られる縦筋は見られず、滑らかな前駆体 PAN 繊維の表面構造を反映していた。市販 CF と比較して、結晶配向度は高く、微結晶サイズは大きいことが X 線繊維図形から確かめられた。CF の作製は、熱処理時の張力制御が極めて重要であり、実験室では精緻な制御を再現できなかった。そのため、引張強度および破断伸度は市販品の半分程度にとどま 1 / 3 程度に留まった。一方、初期弾性率は 200GPa を超え、市販品と同程度であった。

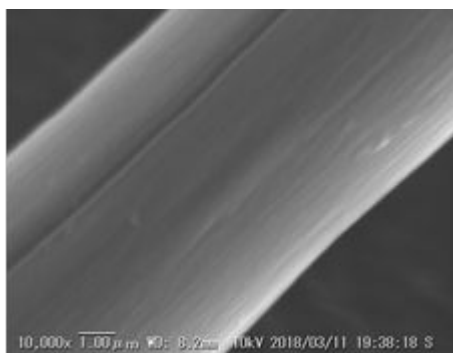


Fig.5 Carbon fiber prepared from high strength PAN fiber.

## 5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 5 件)

山本桜子、田口実希、後藤康夫、中山 光、山下友義、綿岡 勲、イオン液体溶液より作製したアクリル繊維のフィブリル化挙動、第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2017.11.12、岐阜大学(岐阜)  
田口実希、山本桜子、中田 蓮、後藤康夫、中山 光、山下友義、イオン液体を溶媒としたゲル紡糸で作製した高強度アクリル繊維、平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会、2017.11.1、フェニックス・シーガイア・リゾート (宮崎)

山本桜子、田口実希、後藤康夫、中山 光、山下友義、イオン液体溶液より作製したアクリル繊維のフィブリル化挙動～酢酸ビニルモノマーの影響～、平成 29 年度繊維学会年次大会、2017.6.7、タワーホール船堀 (東京)

田口実希、山川智之、甲斐裕邦、後藤康夫、中山 光、山下友義、イオン液体を溶媒とした高分子量ポリアクリロニトリルのゲル紡糸と高強度繊維化、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016.6.9、タワーホール船堀 (東京)

山川智之、甲斐裕邦、田口実希、後藤康夫、中山 光、山下友義、イオン液体を溶媒とする高強度 PAN 繊維の作製、H27 年度繊維学会秋季研究発表会、2015.10.23、京都工芸繊維大学 (京都)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

後藤 康夫 (YASUO GOTOH)  
信州大学・学術研究院繊維学系・教授  
研究者番号：60262698

### (2) 研究分担者

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