

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月28日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23700869

研究課題名（和文）高分子の界面分子運動が布の風合いに与える影響

研究課題名（英文） Influence of Interfacial Molecular Motion of Polymers on Feeling of Cloth

研究代表者

松田 靖弘 (MATSUDA YASUHIRO)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：40432851

研究成果の概要（和文）：布は繊維を織って作製されるが、細長い構造を持つ繊維は単位面積当たりの表面積が非常に大きい。繊維を構成する高分子は内部(バルク)と表面・界面において物理的性質が異なることが知られており、高分子の界面分子運動の影響が布の風合いに大きな影響を与えると考えられる。本研究では、ナイロン、ポリエステル等の極性高分子を中心に界面相における物理的性質を調べ、布の風合いに与える影響について考察した。

研究成果の概要（英文）： Cloth is made by weaving fiber which has high surface area per volume because of its long structure. It is well known that physical properties of polymers at interfaces are different from those at bulk phase, and physical properties of polymers at interfaces are expected to influence the feeling of cloth. In this study, physical properties of polar polymers such as nylon and polyester were investigated, and their influence to the feeling of cloth was discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：生活素材

## 1. 研究開始当初の背景

代表的な合成繊維であるポリエステル、ナイロンはそれぞれエステル基、アミド基と言う極性基を有する高分子であり、天然繊維の代表である木綿の主成分であるセルロース、羊毛の主成分であるケラチンも、それぞれ極性の水酸基、アミド基を持つ。繊維は微細な構造を持ち、非常に広い表面積を持つために、特に表面・界面の物性が重要である。特に、繊維が細くなる程その寄与は顕著に現れる。繊維の界面物性は、その風合いに幅広い影響を与えるために、極性高分子の表面・界面における分子運動性を理解することは、繊維の性質を理解・制御することにつながり、豊か

な衣生活を送る手助けになる。

近年、表面・界面における高分子の物性は、材料内部(バルク)における物性とは異なることが明らかになりつつある。特に高分子鎖の分子運動が活性化し、流動性を帯び始める温度であるガラス転移温度が、表面・表面相とバルク相で異なる点に注目が集まっている。非極性高分子のポリスチレンの薄膜におけるガラス転移温度がバルク相よりも低下していることが報告されている。表面・界面相のガラス転移温度の変化は、高分子材料の接着性、対候性をはじめとする実用上重要な物性にも大きな影響を与えるために、単なる学術的興味を超えて、産業界などにも無視できない重要な研究課題になっている。

一方で、極性高分子であるポリメチルメタクリル酸の薄膜ではポリスチレンとは逆に、バルク相のガラス転移温度よりも高くなるものが報告されており、特に極性高分子の表面・界面物性がバルク相の物性からどのように変化するかは正確な予想はできないのが現状である。

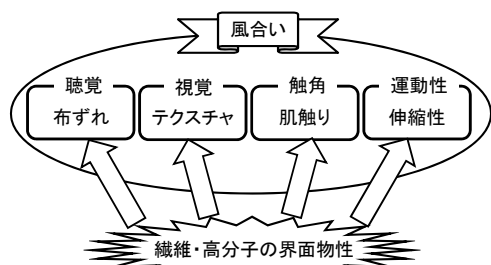


図 1 高分子の界面物性が布の風合いに与える影響

## 2. 研究の目的

本研究では、まず表面・界面における極性高分子中の極性基の配向のメカニズムを解明することを目的とした。具体的な研究対象として、強い極性を持つポリフッ化ビニリデン (PVDF) 繊維の応力下における結晶挙動の変化、ナイロンの一種であるポリメタキシレンアジパミド (MXD6) のシリカ界面における非晶・結晶構造の変化、ポリカーボネートに力学的ストレスを与えた際の微細構造と力学的物性に与える変化について調査した。これに加えて、ポリエステル類の溶媒との界面におけるゲル、高分子複合体の形成についても調査した。

これら結果から、高分子の界面物性と布の風合いの関係について考察することを目的とした。

## 3. 研究の方法

PVDF 繊維を強く縛ることによって結び目を作り、その状態を保持したまま示差走査型熱量分析 (DSC)、偏光顕微鏡観察、X線回折測定 (XRD) 等を行い、結晶構造の変化を調べた。

MXD6 にナノサイズのシリカ微粒子 (SNP) を練り込むことによって、ナイロン中にシリカとの界面を多く形成させた。得られた試料を加熱して結晶化を促して、DSC、XRD 等を行い、非晶・結晶構造の変化を調べた。

ビスフェノール A 型ポリカーボネート (BPA-PC) を溶媒を用いて非常に薄い膜を作る、シリカ微粒子を混合する、力学的に破壊 (ハンマーあるいはボールミルで破碎) した試料を作製し、DSC 測定、誘電緩和測定から

構造を調べると共に表面摩擦力を測定し、表面相の物性と構造の関係を議論した。

## 4. 研究成果

結び目を作った PVDF 繊維の DSC 測定結果を図 2 に示す。結び目がある繊維では結び目がない繊維に比べて、融点が高温側に移動しており、融解に必要な熱量もより多く必要になっている。一旦結び目を作った後に解いた繊維でも結び目の影響が部分的に残っている。

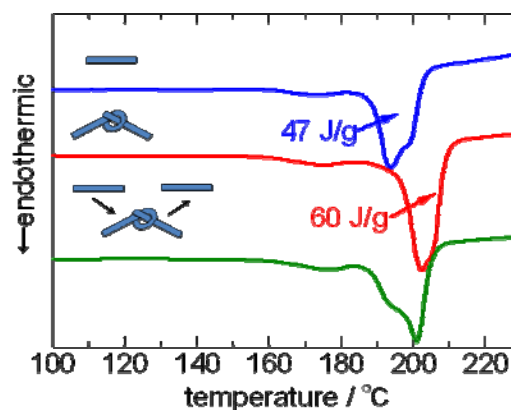


図 2 PVDF 繊維の融解挙動に与える結び目の影響

図 3 に示すように、結び目を作った PVDF 繊維を加熱しながら偏光顕微鏡で観察したところ、結び目の部分がより高温まで偏光下で光って見え、より高温まで結晶を有していることが解る。

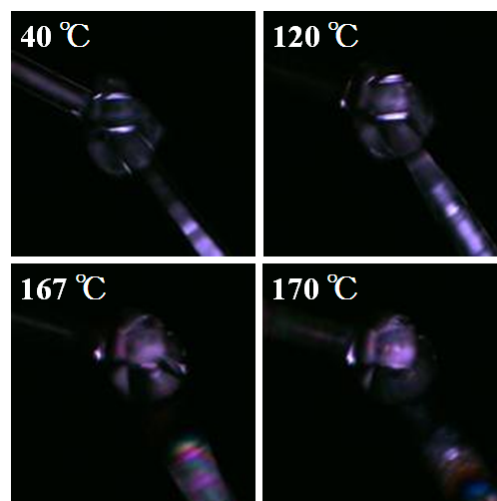


図 3 異なる温度における PVDF 繊維の結び目の偏光顕微鏡写真

以上のことから、PVDF 繊維は結び目を作って繊維に応力かけることで、より高温まで安定な結晶の形成が促進されることが分か

った。

MXD6 に異なる量の SNP を加えた時の DSC 測定結果を図 4 に示す。SNP を加えていない MXD6 は 80°C にガラス転移に伴う熱容量の変化が観測されたが、40°C 付近にもガラス転移に似た熱容量の変化がみられ、MXD6 中には異なる構造を持った非晶相が共存していると考えられる。前者は SNP の添加によっても目立った変化がなかったのに対して、後者は SNP の添加によって低温に移動している。このことは 40°C 付近でガラス転移する非晶相は SNP によって分子の運動性が活性化されることを示している。

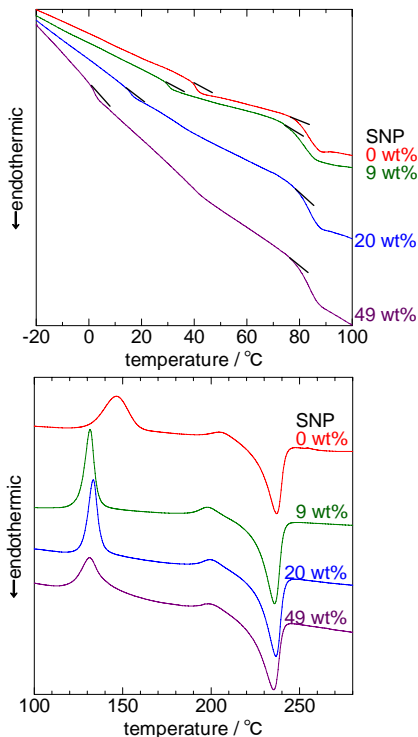


図 4 異なる量の SNP を加えた MXD6 試料の熱挙動

一方で、SNP を加えない MXD6 は 150°C 付近で結晶の融解に伴うピークが観測され、SNP の添加によってピークは 20°C 程度低温側に移動した。これは SNP が界面において MXD6 の結晶化を促進する結晶化剤として働いていることを示している。ただし、49 wt% まで SNP を加えると結晶化によるピークは幅広くなっており、SNP を加え過ぎると却って結晶化を阻害することが示唆される。

以上のように、ナイロンにおいても非晶・結晶両方の性質に界面による影響が働いており、界面との相互作用を利用することでナイロンの物性を制御できることを示した。

図 5 は異なる方法で作製した BPA-PC 試料に対する DSC 測定の結果を示す。BPA-PC をホ

ットプレスで得た「厚膜」、ハンマーで破壊した「力学破壊」、ボールミルで粉碎した「粉碎」、溶媒を用いて作製した「薄膜」のそれぞれの試料で熱挙動に変化が現れた。BPC-PC のガラス転移温度は通常、厚膜試料で見られた 150°C だと言われている。しかし、他の資料には室温付近にガラス転移によく似た熱変化が見られた。いずれの試料も厚膜に比べてより広い比表面積を持っていることから、室温付近熱容量の変化は界面相の BPA-PC のガラス転移ではないかと考えられる。

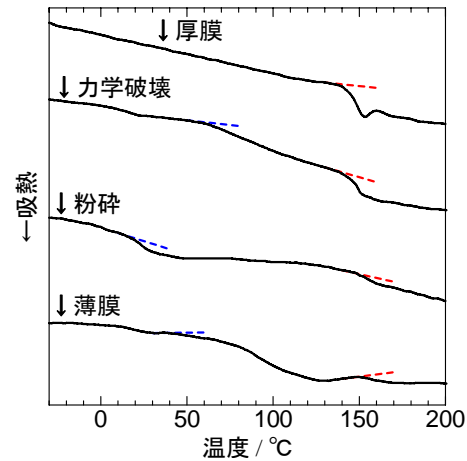


図 5 様々な BPA-PC 試料の熱挙動

図 6 に異なる温度で測定した BPA-PC の表面摩擦を示す。表面摩擦力と、同時に測定されるスティックスリップの値が室温付近で急激に上昇していることが分かる。

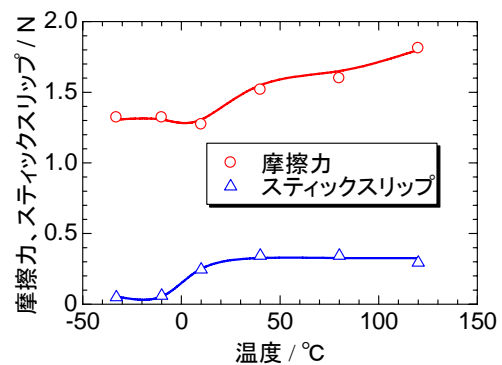


図 6 異なる温度での BPA-PC 表面の摩擦

高分子の表面がガラス状態からゴム状態に転移すると、表面がべた付いて摩擦力、スティックスリップの値が急激に大きくなることが知られている。図 6 の結果は室温付近でガラス転移が起きていることを示唆しているが、この温度は図 5 において厚膜試料で見られたガラス転移温度よりも遥かに低く、力学破壊、破砕、薄膜試料で見られたおり低温でのガラス転移様の熱容量変化が見られ

た温度に近い。

以上のことは、BPA-PC は試料の表面・界面において、バルク相よりもガラス転移温度が低い相を形成している、と考えると説明できる。BPA-PC は高い耐衝撃性を持つこと知られている。これは試料に力学的なストレスが加わった際に微小なひび割れが生じ、そのひび割れの界面が形成するガラス転移が低い相でひびの伝播を食い止めている、と考えると説明できる。実際に、ガラス転移温度が高い硬いプラスチックにガラス転移温度が高いプラスチックを少量加えると、耐衝撃性が大幅に向上することが良く知られている。

以上の実験結果から高分子の界面分子運動が布の風合いに与える影響について考える。布は高分子からなる繊維を織って作製される。その過程で繊維どうしが絡み合うことは不可避であり、本研究で PVDF 繊維に見られたような融解挙動の変化は他の繊維でも起きていることが予想される。繊維の融点は繊維の堅牢さに深く関わっており、表面の肌触りにも影響を与える。よって、布の風合いを考える上で、繊維の絡み合いに伴う融解挙動の変化を考慮することが重要となる。

ナイロンは代表的な合成繊維であり、多くの衣料品で利用されている。本研究で示されたように、ナイロンは界面においてしばしば異なるガラス転移挙動を示すことが明らかになった。高分子はガラス状態からゴム状態に変化することで表面がべた付いた感じになり摩擦が大きくなる。この変化はガラス転移温度付近で急激に起こるが、それ以下の温度でも徐々に起きていることが知られている。よって、ナイロンの肌触りを予想する際には、ナイロンのバルクの性質だけでなく、界面の性質を把握することが重要となる。

上記に示した高分子の界面物性が与える影響はポリカーボネートの界面物性評価で一層明確となった。バルク相のガラス転移温度ではなく、界面相のガラス転移温度において、ポリカーボネートの表面摩擦挙動が大きく変化しており、高分子の界面物性の評価が表面摩擦挙動さらには布の風合いの評価に不可欠であることが証明できた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

(1) Matsuda, Y., Ota, Y., Tasaka, S. "Changes in the Melting Temperature and Crystal Structure of Poly(Vinylidene Fluoride) by Knotting" Journal of Applied Polymer Science 査読あり 128 巻 2013 年 pp. 3107-3112. DOI 10.1002/app.38493

(2) Matsuda, Y., Achiwa, O., Inagaki, M.

Hirosawa, H., Tasaka, S. "Unique Ferroelectricity and Structure of Nylon 39 Induced by an Electric Field" Sen' I Gakkaishi 査読あり 63 巻 2013 年 pp. 60-63. DOI 10.2115/fiber.69.60

(3) Matsuda, Y., Hanamura, R., Takemura, Y., Sugita, A., Tasaka, S. "Formation of a Metastable Phase of Bisphenol-A Polycarbonate Induced by Mechanical Stress" Journal of Applied Polymer Science 査読あり 126 巻 2013 年 pp. E116-E122. DOI 10.1002/app.36747

〔学会発表〕(計 24 件)

(1) Matsuda, Y., Tasaka, S. "Structure and Mobility of Polycarbonate at Metastable Phase Induced by Mechanical Stress" The 9th SPSJ International Polymer Conference, 2012 年 12 月 12 日, 神戸国際会議場(兵庫県)

(2) 松田靖弘 "極性高分子の異種材料界面での構造と分子運動" 高分子表面研究会(招待講演) 2012 年 10 月 12 日 東京理科大学森戸記念館第 1 フォーラム(東京都)

(3) 松田靖弘 "様々な界面における極性高分子の構造と分子運動" 高分子講演会(東海)(招待講演) 2012 年 6 月 22 日 アクトシティ研修交流センター(静岡県)

〔図書〕(計 2 件)

(1) 田坂茂, 松田靖弘 技術情報協会 "透明性を損なわないフィルム・コーティング剤への機能性付与" 2012 年 pp. 315-319

(2) 繊維学会夏季セミナー実行委員会 静岡学術出版 "感動繊維の独創から共創へ" 2011 年 pp. 93-95

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 靖弘 (MATSUDA YASUHIRO)  
静岡大学・工学部・助教  
研究者番号: 40432851

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし