炭酸ガスレーザー加熱延伸法により作製された ポリエチレンテレフタレート繊維の力学的性質

信州大学繊維学部 伊香賀敏文・小林 厚・大越 豊・後藤康夫・奈倉正宣

Mechanical Properties of Poly (ethylene terephthalate) Fiber Drawn with CO₂ Laser Heating

*Toshifumi Ikaga, Atsushi Kobayashi, Yutaka Ohkoshi,
Yasuo Gotoh and Masanobu Nagura*

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
3-15-1, Tokida, Ueda, Nagano, 386-8567, Japan

Abstract: The mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) fiber can be controlled over a wide range by the drawing process. We employed a CO₂ laser to heat a running fiber rapidly and uniformly, allowing the fiber to be instantaneously drawn to a high draw ratio. Using this drawing process, we obtained high-performance poly(ethylene terephthalate) fibers from commercial-grade polymer (IV = 0.621 dl/g). These fibers had a tensile strength of 0.96 GPa, a Young's modulus of 19.2 GPa, a maximum elongation of 18%, and 1.2% boil-off shrinkage. A thermal mechanical analysis was performed for all drawn fibers, and it was found that the maximum shrinkage stress and the temperature of maximum shrinkage increased stepwise at draw ratios of between 5 and 6.

(Received 18 July, 2001; Accepted 31 August, 2001)

1. 諸 言

これまで、剛直性高分子から屈曲性高分子にいたる広範囲な高分子物質について高強度・高弾性率繊維の製造法が開発されている。しかし、ポリエチレンや一部の芳香環、異節環をもつ剛直性ポリマー繊維を除いて、多くの汎用高分子繊維、特にポリエチレンテレフタレート（以下PET）などの中結晶性高分子では理論値に近い力学的性質を得られていない。高強度・高弾性率繊維を作るためには、分子をなるべくひき揃えた上で結晶化させることが望ましい。剛直性高分子であれば液体状態で分子鎖を配向させることができ、屈曲性高分子なら結晶分散温度以上で結晶から分子鎖の引き抜きが可能である。PETの場合は分子鎖の絡み合いが生ずることや折り畳み構造が形成可能であることから、分子鎖の完全配向は困難である。また、通常の延伸工程では、分子が揃うほど結晶化速度が増すため、分子が十分配向する前に結晶化してしまう。この結果、中結晶性高分子の力学的性質は主に非晶相によって決定される[1]。

PET 繊維の高強度・高弾性率化については、低結晶性

かつ低配向性の未延伸糸を高倍率延伸し高強度化を図る方法がデュポン社より報告されて以来[2]、高配向・低結晶化繊維の作成や超延伸法などにより折り畳み鎖を引き伸ばして力学的性質を向上させる研究が盛んになされている[3,4]。ガラス転移温度以下で延伸し高温で熱処理することにより、高弾性率繊維が作製できることも報告されている[5]。また、超高分子量化により分子鎖末端に起因する構造欠陥を少なくすることで高強度化を図る研究も報告されており、最大強度 2.3 GPa が得られている[6-9]。また、臨界圧力以上の CO₂ 中で未延伸糸を延伸した後に 2 段目の延伸をすることで、強度、弾性率が増加する報告もされている[10]。しかし、いずれにおいても生産性やコスト上の問題で工業化には至っていない。特に、高分子量 PET を用いずに高強度繊維が得られれば、コストパフォーマンス上優位であるのみならず、リサイクル原料の利用を図る上でも大きな意義がある。

レーザー加熱延伸法は、強力な赤外線光束を延伸工程繊維に照射し、繊維を急速に加熱し延伸する方法である。これまでに、高配向低比重ポリエステル繊維の製造法として炭酸ガスレーザー加熱による 3 段延伸が報告され、強度

1.7 GPa のポリエステル繊維が得られたとの特許出願がある[11]。レーザー加熱延伸法は、いわゆるゾーン延伸・熱処理法[12-18]と延伸の原理は同じであるが、大きな違いは加熱方法である。これまでに報告されているゾーン延伸・熱処理法では、加熱には主に非接触式のヒーターを使用し、繊維表面を介しての熱伝達に依存しているため、急速加熱を目的として加熱帯の雰囲気温度を高温に設定した場合には、繊維断面内に顕著な温度差が生じ、不均一な変形や不均質な構造を招きやすい。また、中心部までの急速な加熱が難しいため、高速度での高強度・高弾性率繊維の作成は困難であった。これに対し、レーザー加熱延伸法は放射による加熱のため、材料吸収係数が適度であれば原理的に繊維を瞬間的かつ均一に加熱できる。本研究で使用した炭酸ガスレーザーの波長 $10.6 \mu\text{m}$ は、高分子鎖の骨格振動領域に相当し、ほとんどの高分子材料によって強くではないが吸収される波長であり、本実験に用いた繊維に対する吸収率は 72% である。シミュレーション結果によれば、温度が均一になるまでの所要時間は熱放射による加熱の方が熱伝達によるよりも一桁以上短い[19]。また、延伸時の歪速度は最大 10^4 s^{-1} 以上に達する[20]。

本研究ではコマーシャルグレードの繊維用ポリエチレンテレフタレート（以下 PET）単繊維 (IV=0.621 dl/g) に炭酸ガスレーザーを照射して加熱して 1 段階で延伸した繊維の力学的性質に対する延伸条件依存性に注目した。このため延伸倍率、レーザー出力、繊維の供給速度、照射直径を変えて延伸した繊維試料について引張試験および熱収縮試験を行い、得られた繊維の強度、伸度、弾性率、沸水収縮率を求めると共に、熱収縮挙動と力学的性質との対応について考察した。

2. 実験

2.1 未延伸繊維

本研究では原料高分子に固有粘度 $[\eta]=0.642 \text{ dl/g}$ の帝人株式会社製 PET チップ Super Bright を使用し、ヤマト化学社製角形真空定温乾燥機 DP-43、三菱スクロール型真空ポンプ VP-SW-B310S により、 120°C で 12 時間減圧乾燥後、減圧したまま昇温速度 10°C/h で 180°C まで昇温、 180°C で 1 時間保持後、紡糸に供した。ムサシノキカイ(株)社製 NT-16129 型押出機により、吐出温度 280°C 、吐出量 4.95 g/min の条件で、直径 0.5 mm 、 $L/D = 5$ 、1hole のノズルから押出し、 250 m/min で巻き取った単繊維を延伸実験に供した。この繊維（以下“未延伸繊維”と呼ぶ）の直径は $137 \mu\text{m}$ であり、屈折率測定ならびに広角 X 線回折測定より、ほぼ非晶・無配向であることを確認した。未延伸繊維を α -クロロフェノールに溶解して測定した粘度数は 0.621 dl/g である。

2.2 炭酸ガスレーザー加熱延伸

本研究で用いた炭酸ガスレーザー加熱延伸装置の概要を図 1 に示す。射出されたレーザー光をレンズにより集光

Fig.1 Schematic diagram of drawing device.

し、焦点後で繊維に照射させる。レーザー光の照射によって加熱された繊維は、送出ローラーと巻取ローラーの速度差によって設定された倍率で連続的に延伸され、巻き取られる。単位質量の繊維が実際に走行中に吸収する赤外線エネルギーの量は、レーザー出力が大きいくほど、繊維の送出速度が遅いくほど、レーザー光が繊維に照射される位置でのビーム直径が小さいほど大きくなる。この直径（以下“照射直径”と呼ぶ）は、レンズから繊維までの距離 L を変えることで設定できる。本研究では延伸倍率（2 - 6.5 倍）、レーザー出力（10 - 35 W）、繊維の供給速度（6 - 16 m/min）、照射直径（2.5 - 4 mm）で実験を行った。いずれの条件でも最低 30 秒間は安定して巻き取れた。また、いくつかの試料については、延伸後空气中で 160°C 、1 時間の定長熱処理を行った。

加熱光源である炭酸ガスレーザーには、鬼塚硝子社製の PIN-20S 型を使用した。公称定格出力は 20 W、出射口でのビーム径（強度が光軸での強度の $1/e^2$ になる位置の直径）5 mm、ビーム広がり角 1.0 mrad である。また、レーザー集光用レンズには焦点距離 50 mm のものを用いた。

また、いくつかの条件では、延伸中の糸応力を測定した。巻取りローラーの手前にオリエンテック社製 U-ゲージ T1-100-240 を設置し、測定した張力は A/D コンバータを介してパーソナルコンピュータに取り込み、保存した。

表 1 に本研究で行ったレーザー加熱延伸条件を示す。延伸倍率 6 倍、供給速度 14 m/min、レーザー出力 22.5 W、照射直径 4 mm を基準にし、各パラメーターを変化させてそれぞれの依存性を調べた。延伸応力は倍率に大きく依存し、他のパラメーターの影響はほとんど見られなかった。

2.3 引張試験

オリエンテック株式会社製 TENSILON UTM-II-20 型引張試験機を用いて、引張試験を行った。試料長は 40 mm、引張速度は $100 \text{ \% /min}$ である。測定した張力は、A/D コンバータを介して、取り込み間隔 0.01 s で計算機に取り込んだ。各試料について 12 本測定し、得られた公称応力・公称歪曲線から強度・伸度・初期弾性率を算出した。

Table1 The Drawing condition, drawing stress and mechanical properties.

Sample No.	Draw Ratio	Laser Power / W	Feed Speed /m·min ⁻¹	Diameter of Laser / mm	Drawing Stress / MPa	Tensile Strength / GPa	Elongation ×100	Young's Modulus / GPa	Boil-off Shrinkage ×100
1	1	-	-	-	-	0.09	463	2.2	5.0
2	2	22.5	14	4.0	1	0.20	381	2.9	48.0
3	3	22.5	14	4.0	-	0.49	166	10.8	-
4	4	22.5	14	4.0	5	0.60	42	14.7	2.9
5	5	22.5	14	4.0	-	0.62	33	15.7	-
6	6	22.5	14	4.0	25	0.85	19	18.4	3.9
7	6.25	22.5	14	4.0	-	0.88	16	17.9	-
8	6.5	22.5	14	4.0	-	0.90	16	17.7	-
9	6	10	8	4.0	-	0.75	20	17.3	6.7
10	6	10	14	4.0	-	0.70	15	16.0	-
11	6	12	8	4.0	-	0.76	21	17.3	7.0
12	6	15	8	4.0	25	0.79	20	16.5	4.4
13	6	15	14	4.0	-	0.74	14	16.8	-
14	6	18	8	4.0	25	0.81	19	17.8	4.3
15	6	20	14	4.0	-	0.80	20	17.3	-
16	6	22.5	8	4.0	25	0.89	17	18.5	4.2
17	6	25	8	4.0	24	0.83	19	17.1	3.6
18	6	25	14	4.0	-	0.80	21	16.7	-
19	6	30	8	4.0	24	0.84	19	17.0	3.8
20	6	30	14	4.0	-	0.80	17	17.4	-
21	6	35	8	4.0	25	0.83	21	17.4	3.3
22	6	22.5	6	4.0	24	0.91	17	17.1	3.9
23	6	22.5	10	4.0	25	0.86	17	17.7	3.5
24	6	22.5	12	4.0	25	0.81	16	17.8	4.1
25	6	22.5	16	4.0	-	0.88	18	19.3	6.8
26	6	22.5	8	2.5	-	0.93	19	18.7	2.8
27	6	22.5	8	3.0	-	0.90	17	18.2	2.7
28	6	22.5	14	2.5	-	0.92	20	19.2	3.7
29	6	22.5	14	3.0	-	0.86	17	18.7	4.5
30	6	Annealed Sample6 at 160°C, 1hour				0.96	18	19.2	1.2

Fig. 2 Stress-strain curves of drawn PET fiber.

Fig. 3 Young's Modulus (○,●) and Boil-off Shrinkage (△,▲) of drawn fiber. Closed marks show the values of samples annealed after drawn.

2.4 沸水収縮測定

JIS-L-1073 に従い、沸水収縮率を求めた。各試料について 5 本ずつ測定し、平均値を求めた。

2.5 熱収縮測定

長さ 5 mm の試料について、セイコー電子工業社製 TMA/SS10 型熱収縮測定装置ならびにセイコー電子工業社製 SSC/570 Thermal Controller を用いて 30℃ から 340℃ まで 5℃/min で昇温し、2 g の荷重を掛けた状態での収縮率、ならびに定長状態での収縮応力を測定した。測定したデータは A/D コンバータを介してオンラインでコンピュータに取り込んだ。

3. 結果と考察

3.1 引張試験・沸水収縮

表 1 に試験結果をまとめて示す。又、図 2 に延伸倍率 2-6 倍試料(Sample2-Sample6)の応力-歪曲線を示す。3-5 倍で顕著な応力-歪曲線のばらつきは、延伸挙動の不安定性に起因するものと考えられる。実際、レーザー加熱延伸時の延伸点を高速度カメラ撮影したところ、延伸倍率 3-5 倍で延伸点の位置が顕著に不安定になることを確認した。一方、延伸倍率 6 倍では、延伸点の位置はほぼ 0.1 mm の区間内に完全に固定され、延伸繊維の応力-歪曲線も 12 本すべてがほぼ完全に重なる。

図 3 に各延伸倍率に対するヤング率と沸水収縮率、図 4 に各延伸倍率に対する強度・伸度をプロットした。ヤング率と強度は倍率が高くなるにつれ増加し、5 倍付近でいったん収束するように見えるが、6 倍以上でさらに増加する。また、延伸倍率 6 倍で 18.4 GPa という高いヤング率が得られている割に、沸水収縮率は 3.9% 程度に留まる。延伸倍率 6.5 倍での強度は 0.90 GPa に達し、16% の伸度を保持している。6 倍延伸後定長熱処理すると、伸度に大きな変化はないが、ヤング率は 19.2 GPa、強度は 0.96 GPa まで増加し、沸水収縮率は 1.2% まで減少する。これらの結果より、延伸倍率 5 倍までの試料と 6 倍以上の試料では、形成される繊維構造が大きく異なる可能性がある。

出力依存性、繊維の供給速度依存性、照射直径依存性

Fig. 4 Tensile Strength (□,■) and elongation at breaking point (○,●) of drawn fiber. Closed marks show the values of samples annealed after drawn.

を調べた Sample9-Sample29 については、ほとんどの試料について、伸度 0.16-0.18、強度 0.8-0.9 GPa、初期弾性率 17-19 GPa、沸水収縮率 2.8-4.5 の範囲の値が得られている。出力が 12 W 以下である Sample9-Sample11 は、他の試料に比べ強度が若干減少する傾向があり、沸水収縮率は明瞭に大きくなる。また、繊維の供給速度が最も速い Sample25 も沸水収縮率が大きくなる。よって、同じ 6 倍延伸試料であっても、走行中の繊維に吸収される赤外線エネルギーが不充分であると沸水収縮率は明瞭に大きくなる。一方、走行中の繊維に吸収される赤外線エネルギーがある程度以上大きい条件では、いずれも高強度・高弾性率かつ沸水収縮率が小さい繊維が得られている。

3.2 熱収縮

図 5 に Sample2-Sample8 の TMA 収縮率曲線を示す。2 倍延伸試料はガラス転移温度付近で急激に収縮した後軟化して破断することから、結晶化していない。延伸倍率 3 - 6 倍では、最大収縮率は延伸倍率の増加とともに単調に増加し、6 倍以上ではほぼ飽和する。一方、収縮を開始する温度および最大収縮率を示す温度は、延伸倍率 5 倍と 6 倍との間で顕著に高温側にシフトする。また 6 倍延伸試料を定長熱処理することにより、最大収縮率は減少し、収縮開始温度が高温側にシフトする。

Fig. 5 Thermal shrinkage factor of drawn/annealed fiber.

Fig. 6 The maximum shrinkage factor (A) and the maximum shrinkage stress (B) of drawn fiber; (○, ●) Sample2-Sample8, (△, ▲) Sample30, and (□, ■) Sample20. Temperatures at which the maximum values were shown were also plotted (C).

TMA 測定の結果から最大収縮率及び最大収縮応力とこれらの値を示す温度を求め、延伸倍率依存性、レーザー出力依存性、繊維の供給速度依存性、照射直径依存性を調べた。図6にTMA測定結果の延伸倍率依存性を示す。また延伸後の熱処理効果と延伸時に繊維が吸収する赤外線エネルギーの増加による効果を比較するため、6倍延伸試料を定長熱処理した試料(Sample30)とレーザー出力30Wで6倍延伸した試料(Sample20)について測定した結果も同時に示す。2倍延伸試料は、結晶化していないためガラス転移付近で大きな収縮率を示すが、収縮応力は小さい。延伸倍率3倍以上では倍率の増加に伴って最大収縮率は緩やかに増加し、6倍以上で飽和するのに対し、最大収縮応力は5倍から6倍の間で顕著に増加する。一方、最大収縮率を示す温度は5倍以下と6倍以上で30-40℃の差があるのに対し、最大収縮応力を示す温度は3倍以上ではほぼ一定である。

6倍延伸後定長熱処理した結果、最大収縮率及び最大収縮率を示す温度に大きな変化はないが、最大収縮応力値は約半分に減少し、最大収縮応力を示す温度は最大収縮率が最大になる230℃付近まで上昇した。これは、定長熱処理により局所的な内部応力のみが緩和したことを意味しているものと思う。これに対して、延伸倍率6倍の試料に関

してはTMA測定結果に関するレーザー出力依存性、繊維の供給速度依存性、照射直径依存性は小さく、220-230℃で最大収縮率約7%を示した。

延伸倍率5倍から6倍において最大収縮応力が大きく増加するのは、主に非晶部の配向が増加するためであろう。一方で最大収縮率はあまり変化せず、最大収縮時の温度が上昇するのは、非晶配向の増加とラメラ構造の成長により繊維が収縮しにくくなる効果が拮抗するためと考えることができる[21]。

以上の結果より、延伸倍率6倍以上の試料は5倍以下の試料よりも明瞭に安定した繊維構造を持っている。このため160℃1時間の定長熱処理によっても最大収縮率が変化せず、200℃以上まで配向が緩和しにくい。延伸倍率6倍以上で力学的性質が顕著に向上し、高強度、高弾性率ながら沸水収縮率が小さい繊維が得られることも同じ構造差に由来するのであろう。

4. 結論

炭酸ガスレーザーを延伸工程中の繊維に照射して加熱延伸する方法により、種々の延伸条件で粘度数0.621 dl/gのPET繊維を延伸し、その力学的性質を調べると共に、熱収縮測定結果との対応について検討した。その結果、1段階で6.5倍まで延伸することが可能であり、延伸倍率6倍以上では5倍以下よりも耐熱性が30-40℃上昇し、強度、弾性率も急増する。6倍延伸試料を定長熱処理すると強度、弾性率はさらに増加し、沸水収縮率は減少する。この結果、強度0.96 GPa、伸度0.18、初期弾性率19.2 GPa、沸水収縮率1.2%の繊維が得られた。6倍延伸試料であっても、走行中に繊維が吸収する赤外線エネルギーが不十分だと沸水収縮率が大きな値を示すようになった。

謝 辞

試料を提供していただいた帝人株式会社および張力測定にご協力いただきました新内幹弘氏に感謝致します。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(COE形成基礎研究費; 10CE2003)の補助を受けた。

文 献

1. T. Kunugi, A. Suzuki, and M. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1951, (1981).
2. *Jpn. Tokkyo Koho*, S41-7892.
3. K. Itoyama, *J. Polym. Sci.*, **25**, 331, (1987).
4. A. Nagai *Sen'i Kikai Gakkaishi*, **48**, 419, (1995).
5. T. Kitao, and T. Funabiki, *Kobunshi Ronbunshu*, **42**, 159, (1985).
6. M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *Polymer*, **31**, 58 (1990).

7. M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci*, **40**, 1257, (1990).
8. M. Ito, Y. Wakayama, and T. Kanamoto, *SEN-I GAKKAISHI*, **48**, 569, (1992).
9. Bin Huang, M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *Polymer*, **35**, 1329 (1994).
10. T. Hobbs, and A. J. Lesser, *Polymer*, **41**, 6223 (2000).
11. *Jpn. Tokkyo Koho*, S61-75811.
12. T. Kunugi, I. Akiyama, M. Hashimoto, *Polymer*, **23**, 1193 (1982).
13. T. Kunugi, I. Akiyama, M. Hashimoto, *Polymer*, **23**, 1199 (1982).
14. T. Kunugi, T. Ikuta, M. Hashimoto, and K. Matsuzaki, *Polymer*, **23**, 1983, (1982).
15. T. Kunugi, *Sen'i Gakkaishi*, **38**, P-257, (1982).
16. T. Kunugi A. Suzuki, and J. Itoda, *Kobunshi Ronbunshu*, **47**, 961, (1990).
17. T. Kunugi A. Suzuki, and E. Kubota, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 161, (1992).
18. A. Suzuki, S. Maruyama, and T. Kunugi, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 741, (1992).
19. Y. Ohkoshi, T. Ikaga, M. Niuchi, W. Okumura, T. Yamaguchi, A. Kobayashi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Fiber Preprints, Japan*, **55**, 59, (2000).
20. T. Yamaguchi, W. Okumura, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Preprint of 39th SICE conference Japan*, **101C-6**, (2000).
21. T. Ikaga, A. Kobayashi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, Hiroshi Urakawa and Kanji Kajiware, *Sen'i Gakkaishi*, (in this issue).