展 望

高強力・高弾性率繊維を目指す 加工技術研究の周辺

欧米の大学研究室めぐり

功 刀 利 夫

1. ま え が き

幸運にも文部省の昭和57年度の長期在外研究員として海外出張の機会を与えられ、10ヶ月間研究調査の目的で欧米の著名学者の研究室を訪問することができた。

昨年10月「繊維と工業」の編集委員会から「欧米における高弾性率・高強度繊維の研究開発状況」について原稿を書くようにとの御依頼を受けたが、このような立派な題目では私ごときものにその力があろう筈もなく、さりとてお断りもできず、結局表題のような内容に後退かつ限定させて載きお引き受けすることになった。

拙文に加えて内容も読者諸氏の御期待に添えないことを恐れつつ、反面どこか1ヶ所でも御参考になればと願いながら筆を進めることにする。

2. マサチューセッツ大学 Porter 研究室

期待と不安の入り混った妙な気分で機内の人となったのは快晴の昭和57年9月1日昼前であった。翌2日にとにかく無事に美しい紅葉と厳しい寒さと花一杯の春を経験することになるアムハーストに着いた。Porter 教授の暖かい歓迎をうけ、大学院研究センターの一室にオフィスをいただき落ち着いた。マサチューセッツ大学の Polymer Science and Engineering Dept. には Stein, Porter, MacKnight, Chien, Lenz, Vogl (現在 Polytech. Inst. of N. Y.), Karasz など高名な高分子科学者が揃っている。1982年のパンフレットによると教官15名と大学院学生、博士研究員、客員研究員合わせて161名が所属し、年376万ドル(約9億円)の巨額な研究費を投じ、活発な研究活動がなされている。日本からも9人の方々が来られ熱心に研究されていた。

*With Interest in Technics Used in Producing
High-Strength/High-modulus Fiber*

*Visit to Laboratories of Universities in U.S.A.
and Europe*

TOSHIO KUNUGI

Department of Applied Chemistry, Faculty of
Engineering, Yamanashi University

山梨大学工学部応用化学科 助教授(工博)

写真1 Porter, Lenz 両教授と

写真2 マサチューセッツ大学の
大学院研究センター

滞在中、著者が興味をもった研究にはポリアセチレンのドーピングやウィスカー生成(Chien教授)、ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール(PBT)の繊維やフィルムに関する研究(Karasz, Thomas 両教授)、サーモトロピック液晶ポリマー(Lenz教授)などもあるが、ここでは著者がお世話になったPorter教授の研究について紹介する。Porter教授はPolym. Sic. & Engr. Dept.の教授とMaterials Research Lab.の所長と外部のいくつかの要職を兼ね、極めて多忙な日々を過ごされているにもかかわらず、Semester中は2週間ごとに研究室全員に対し1人45分ずつのミーティングと、3週間に1度のグループ全員同席のミーティングをこなし、精力的に学生を指導され研究を強力に推進されていた。

周知のごとく Porter 教授はポリエチレンの固相押出法の研究で高名であるが、一方、溶液レオロジーや固体物性の面でも権威である。著者の文献調査資料によると 1978 年以降に限っても固相押出しに関する研究論文は全体の 60% に過ぎない。

固相押出法は(1)いわゆる固相押出法、(2)共押出法、(3) Push-pull 押出法に大別される。

(1)の固相押出法はインストロンキャピラリーレオメータを用い、ポリマーのビレットを加熱し強制的にコンカルダイから押出す方法で、これまで高密度ポリエチレンでは押出し温度 132℃、押出し倍率 40 で最高 70 GPa の弾性率を得ている。その後も出発材料のモルホロジーの影響、ダイスおよびビレットの形状工夫などが詳しく検討され、最近では超高圧プレスでのポリプロピレンの固相押出しも試みられている。

(2)の共押出法は縦割したビレットの間にフィルムまたは繊維をはさみ、ビレットごと押出す方法で、これにより押出速度を高め、潤滑剤を必要とせず、同一試料をセットし直せば何回でも押出しをくり返すことができる。また、応用できるポリマーの種類も増え、これまでポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ナイロン、ポリビニリデンフロライドなどについて報告している。著者も滞在中ナイロン 6 とポリプロピレンのフィルムをポリオキシメチレンやポリエチレンのスプリットビレットを用い共押出しし、1983 年の元旦はこの実験中に迎えたことが感慨深く思い出される。著者がもっとも興味をひかれたのはポリアセチレンとポリエチレン単結晶マットの共押出しで、前者は高配向による電気物性の異方性研究への期待、後者は得られた弾性率の高さに関心もあった。特に後者は東京理科大学の金元氏が Porter 研究室で進められた研究で、共押出しと熱延伸とを組み合わせ 222 GPa の高弾性率と 2.6 GPa の破断強度を得たと報告している。

(3)の Push-pull 押出法は固相押出しまたは共押出しのさい、ダイスから出てくる試料を機械的に引っ張り、押出速度の増大をはかったもので、その結果押出温度を下げ延伸倍率を高めることも出来、押出し可能な条件範囲を拡大した。報告によると、押出し可能な温度と延伸倍率の範囲は

固相押出し < 共押出し < 粉末押出し < 共押出し

+ Push-pull 押出し

の順に広がり、最後の場合に最高の延伸倍率の試料が得られるという。

Porter 教授の研究室でこの数年間に研究されたポリマーの種類について著者の文献調査資料で調べてみると、ポリエチレン 34 報、ポリエチレンテレフタレート、ナ

イロン、ポリスチレン各 5 報、ポリプロピレン 2 報、その他 8 報となり、ポリエチレンの研究が圧倒的に多いが、最近非晶性ポリマーの固相押出しにも力を入れている。

待ち遠しかった春が訪れた頃にはすでに滞在期間も終り、親切だった友人達と別れを惜しみつつ思い出の多いアムハーストを去った。

3. リーズ大学 Ward 研究室

Ward 教授の御好意に甘えイギリス中部にある都市リーズの新緑に囲まれ物音一つしない閑静なホテルに着いたのは昭和 58 年 5 月半ばであった。翌日リーズ大学の Ward 教授を訪ねた。多くの著書とすさまじいばかりに多数の論文を発表され、著者の手紙に対してさえずぐさま返事を下さることなどから、勝手に熱血漢を想像していた著者にはやさしい笑を湛えた温顔とおだやかな話振りの物静からイギリス紳士の Ward 教授との初対面はかなりとまどいを感じたものであった。その日の午後のゾーン熱処理法についての講演の後、Ward 教授御自身の案内で研究室を見せて載いた。その折、学生や研究担当者の報告を受けながら丁寧にアドバイスされる御様子が印象的であった。

Ward 教授の加工技術に関する研究の主流は(1)超延

写真3 Ward 教授と

写真4 リーズ大学正門付近

伸法, (2) 静水圧押出法, (3) ダイ延伸法, および (4) 連続延伸法にある。

(1) の超延伸法はもっとも多く報告がなされており、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレンについて試みられている。方法の概略を示すとゲージ長 1~2 cm, 幅 2~5 mm, 厚さ 0.5 mm のダンベル型試料を引っ張り試験機により十分温度コントロールされた炉内で延伸するもので 1 段法と 2 段法とがある。ポリエチレンについては温度 75°C, 延伸速度 10 cm/min で 34~37 倍に超延伸され、弾性率は 60 GPa に達する。延伸条件、原試料の分子量やモルホロジーの影響、延伸試料の諸物性などあらゆる面からの検討がすでに完成されている。しかし、Ward 教授らは同方法では試料の長さや断面積(最高 2 mm の厚さ)に限界があり、大きい断面積の試料の変形ができないという理由で次の静水圧押出法に重点を移した。

(2) の静水圧押出法によって最大試料寸法は長さで 60 cm, ロッド直径で 25 mm にまで拡大でき、しかも断面形状は円形のみでなく正方形、I 型などやシート、チューブ状の押出しまで可能となった。同方法はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシメチレンに適用された。簡単に言うとポリマービレットを油圧によりコンカルダイから強制的に押出す方法である。ポリエチレンではダイ出口径 2.5 mm, 押出温度 100°C で 25 倍に延伸され 55 GPa の弾性率が得られる。改良法として Porter 教授の Push-pull 固相押出法と同原理の Push-haul off 法が試みられたが、効果の点でいま一步の感がある。しかし、この方法は次のダイ延伸法の発想につながったものと著者は想像している。

(3) のダイ延伸法はビレットを加熱したダイを通して引っ張り出す方法である。Ward 教授らは、この方法は超延伸法と静水圧押出法の両方の長所を持つと強調している。すなわち、超延伸法で得た高弾性率レベルを維持しながら、大きい断面積をもつ試料にまで応用できるという。また、静水圧押出法が高圧を要し変形速度が小さく、特に高分子量ポリマーの場合に押出しが困難であるのに対し、本方法は延伸速度も比較的大きく、しかも連続的に加工するという最大の利点があると述べている。比較のためにポリエチレンを例にとるとダイス出口径 4 mm, 温度 100°C の場合で 50 cm/min までの速度の延伸が可能となった。得られた最高弾性率は延伸倍率 25 倍で 60 GPa と他の二法と同程度である。

著者らも以前、ダイ延伸法(著者らは接触ゾーン法と称した)で太いロッドを幾段ものダイスを通し径を絞り最終的にはピアノ線のような高弾性率・高強度のポリマー線を作ることを夢みて、かなりの数の実験をくり返し

た。実験は変形に適するダイス温度、張力、引き出し速度がダイス前後の口径比とポリマーの種類やモルホロジーなどに強い影響を受け切断しやすく困難を極めたが、Ward 教授らはこれを見事に克服し、ポリオキシメチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンで成功を納めた。教授らは種々の検討のすえ、引き出される試料の直径がダイ出口の径より小さい場合に良結果を得ることを確認した。これはダイの内壁の全面に試料が接触せず、出口付近でネッキングを生ずることを示し、ダイは引っ張られる試料に対しクランプの役割をしていると述べている。

Ward 教授の論文にはしばしば自らの方法の短所をも明確に述べられており、短所を克服して次の新しい方法に発展して行く過程がよく理解できる。超延伸法、静水圧押出法、ダイ延伸法の順に着実に進展してきた現段階において、著者は次に誕生する方法が何であるかに強い興味を持っている。

4. ブリストル大学 Keller 研究室

イギリスの美しい田園風景を車窓に見ながらブリストルに着きホテルに 1 泊したのち、長い坂道を登りブリストル大学 H. H. Wills 物理研究所の Keller 教授を訪ねたのはやや寒い 5 月 26 日であった。

Keller 教授の研究は多岐にわたり、訪問した日に 3~4 時間をかけて 5 名の研究担当者から折りたたみ鎖構造の中性子散乱による研究、バクテリアポリエステルの結晶化、溶液結晶化ポリエチレンの晶癖などの説明を受け大変勉強になった。また、最近、融液からの結晶化の詳細な検討、十字に交叉する平面透間内でのポリマー溶液のジェット流による分子鎖の伸長、PBT フィルムの熱

写真 5 Keller 教授

処理、ポリエチレン結晶の ^{60}Co γ 線照射なども興味を引いたが、何といっても流動溶液から生成するシシーカバブの構造解明に関する研究は有名である。

後述のように Pennings 教授により開発されたクエット装置を用いた表面成長法では、それまでの自由成長法に比べはるかに高い温度で成長が可能で、生成した繊維の弾性率や強度もいちじるしく高い。Keller 教授はこの方法を採用し成長温度、巻取り速度、弾性率などの関係を調べ 0.6 wt% のキシレン溶液から 126°C で、巻取り速度は低い、150 GPa の弾性率と 4.5 GPa の強度をもつポリエチレン繊維を得た。

周知のようにシシーカバブは芯になるシシに小板状のカバブを串ざしした構造であるが、当初このカバブはシシより溶解しやすいので、高温のキシレンで洗浄するとシシだけが残ると単純に考えられた。しかし、洗浄後の芯は平滑でなくさらに寸法の小さいシシーカバブからなることを見出し、これをマイクロシシーカバブと名付けた。その寸法はおよそカバブが 1000 Å、シシが 150 Å であるという。また、マクロシシーカバブのカバブが純粋なエピタキシャルグロスで生成するのに比べ、マイクロカバブは芯から生えた分子鎖から構成されている。表面成長法では成長温度が高いほど繊維の弾性率が高いが、これはカバブが少ないためでなく、シシの構造内の束状結晶（のび切り鎖結晶）部分が長くなるためと説明している。すなわち、シシは束状結晶部分と、分子鎖の配向が乱れた比較的短い非晶部分とのくり返しからなり、その結晶部分が長いほど弾性率や強度が大きくなるという訳である。

一方、カバブの大きさや間隔が繊維形成後の高温での保持時間や高温から室温への冷却の方法によって変化する点についても詳細に検討され、その結果は“シシーカバブのヘアドレッシング”という粋な題名の論文に述べられている。

さらに教授らは、高温で激しく攪拌した超高分子量ポリエチレンの溶液が冷却過程でゲルを形成する現象に着眼し、直接ゲルフィルムを作製した。このフィルムは容易に熱延伸され高弾性率フィルムになることを証明し、シシーカバブ構造の形成におけるゲル・ネットワークの役割の重要性を示した。

Keller 教授とはランチをはさんで 2~3 時間著者らの研究を中心にお話できたが、「明日、講演があり十分お話が出来なかったのが残念だ」と何度も言われながら、夕日の当る玄関まで見送って下さった。著者としても同じ思いであるが、多忙な教授の 1 日を費していただいたこと、沢山の別刷をいただいたことに対し厚く御礼を申し上げお別れした。

5. グローニンゲン大学 Pennings 研究室

アムステルダムを飛び立つ時はよく晴れてしばらくは運河のうねる美しい田園風景が見られたが、グローニンゲンに着いた午後 3 時頃には小雨が頬に当たる天気になった。空港ロビーで立派な背の高い中年紳士に声をかけられ握手を交したのが、Pennings 教授との最初の出合いとなった。教授の車でホテルに案内されチェックインしたのち町に出た。グローニンゲン大学の本部のある古い建物や古い寺院などを見学したのち、とある古い民家風のレストランで美味しいビールをのみオランダ料理をいただきながら、研究のこと、日本のこと、貿易問題などの話に花を咲かせた。翌朝 9 時にホテルまで迎えに来ていただき、よく整備された高速道路を広々とした長閑な風景を楽しみながら大学に着いた。例によって講演、ディスカッション、見学と忙しい日程が始まった。

Pennings 教授の研究テーマもまた多種類であるが、特にポリマーの結晶化に関するものが多い。大別すると融液からの結晶化と溶液からの結晶化とになる。前者については加圧下にあるナイロン 6, 11, 12 の融液からの結晶化やアニールに関する報告があり、これらは以前著者が非常に興味をもった論文である。後者については、

写真 6 Pennings 教授と

写真 7 グローニンゲン大学高分子化学科

さらに分類すると静止溶液からの結晶化と流動溶液からの結晶化に分けられるが、研究の主流は後者にある。さらに流動溶液法は(1)細い円管に希薄なポリマー溶液を流し設置した種結晶を成長させるポアズイユ流法と、(2)有名なクェット装置法、および(3)二つのシリンダーを用いる方法とに分かれる。流動結晶化法はまた自由成長法と表面成長法とに分けることもできる。後者はクェット装置にポリマーの希薄溶液を入れ適切な成長温度にしたのちローターを回転し、そのローター表面に種結晶を接触させつつ連続的に繊維またはフィルムを巻き取る方法である。ポリエチレンでは19日間も連続的に繊維を作製しその長さは1万mにも達し、105 GPaの弾性率と4 GPaの引張り強度を示したという。ポリエチレンの溶媒としては p -キシレン、デカリン、 n -ドデカン、パラフィンオイルなどが用いられている。

Pennings 教授らの注意深い観察によって、得られるシーカバブのモルホロジーは成長温度から室温までの冷却方法や高温での保持条件によって変化することが見出し、これが前述の Keller 教授の「ヘアドレッシング研究」の端緒となった。

さらに、Pennings 教授らはローラー表面に吸着しているゲル層が結晶成長の鍵を握っていることを見出した。このゲル層は過冷却状態にある分子鎖のからみ合いによるネットワークで、これを種結晶が引っかくことにより繊維状結晶の成長が続けられる。ゲルから分子鎖が引き出される機構も興味深いがこのあたりでは省略し他書にゆずる。ゲルから生成した繊維は延伸性が高く、熱延伸によって一層強度の高い繊維になる。

一旦、ゲルの重要性と熱延伸の可能性を確認した Pennings 教授らは次に直接ゲルを応用するゲル紡糸-熱延伸法を誕生させた。この方法を簡単に説明すると、高分子量($M_w = 4 \times 10^6$)のポリエチレンをパラフィンオイルに溶解して 5 wt% のゲルを作り 170°C で押し出し繊維とする。次いで、このゲル繊維からパラフィンオイルを抽出するとポーラス繊維となる。この繊維は 148°C で約 100 倍に熱延伸されると弾性率 100~120 GPa、引張り強度 4~5 GPa の超強力繊維になる。著者は今でもパラフィンオイルに溶かされたポリエチレンのぬるぬるした感触と押し出し機と延伸チューブからなる幾組かの装置を思い浮かべることができる。

さらに、ポリエチレンの耐熱性、耐クリープ性などを高めるための過酸化合物架橋、ゲル紡糸法による高弾性率繊維の γ 線照射による架橋、架橋ポリエチレンネットワークの配向結晶化など架橋に関連する研究も興味深かった。

多忙ではあったが充実した仕事を済ませてから、お宅

へお招きを受けた。奥様手づくりのすばらしく美味しい Dinner を載きながら心に残る楽しい一時がまたたく間に過ぎ、記念すべき一日が終った。

6. ベルリン工科大学 Hinrichsen 研究室

初夏を思わせるような暑さの中をオランダから西ドイツに列車で入国した。デュッセルドルフに安ホテルをとって、翌 6 月 20 日はドルトムント大学の Wolbring 博士を訪ね、さらに 21 日にベルリン工科大学の Hinrichsen 教授を訪問した。Hinrichsen 教授とは数年前から互いの研究に興味をもつ間柄で、ドイツ訪問の目的の一つは教授に逢うことであった。教授にドルトムント大学でお逢いしたいむね手紙を出したところ、ベルリン工科大学にはポリマーの化学、物理、工学すべての分野にわたってすぐれた研究者が揃っているのでぜひ来るようにとの手紙をいただいた。Hinrichsen 教授は非金属材料研究所のプラスチック部門の部長で、特にポリマー物理に造詣が深い。西ベルリンのテーゲル空港に出迎えを受け、東西ベルリンの境界付近を廻り、鮮やかな赤茶色の非金属材料研究所に案内された。

Hinrichsen 教授らの研究は繊維やフィルムの延伸挙動や延伸物の物性、モルホロジー、力学的性質などに関

写真 8 Hinrichsen 教授

写真 9 ベルリン工科大学非金属材料研究所

するものが多く、また素材はポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどで著者らの研究と共通する点が多い。特に最近高弾性率・高強度繊維に関する研究が進められ、5本セットのロール機構と加熱チューブを1組とし、これをシリーズに数段組み合わせた全長5mにもおよぶ多段延伸装置を自作され、ポリエチレンテレフタレートについて試み成果を挙げられている。また、超高分子量ポリエチレンの溶液紡糸についても独自の考察になる装置で熱心に研究されている。

ここで感じたことは、伝統あるドイツ科学者の真剣かつ独創性を重視した研究に対する姿勢で、見学中のディスカッションや講演後の質問などにも他にみられない鋭さがあった。その夜は教授とベルリン市街を足が痛くなるほど散歩し、日本商品の普及状況を説明された。また、研究、人生、家族のことなどを語り合い、ビールで乾杯した暑いベルリンの夜は忘れられない楽しい思い出となった。

7. ポリエチレン 50 周年記念 Jubilee 会議

プリンストン大学の Gillham 教授の推めで、6月8日～10日にロンドンのロイヤルランカスターホテルで催されたポリエチレン 50 周年記念の Golden Jubilee Conference に出席した。登録申込みのさい日本からは著者1人だと聞いていたが、当日会場で三井石油化学(株)ロンドン駐在の山田氏に声をかけられほっとした。会は世界24ヶ国から300名を超える出席者があり盛会であった。

会はポリエチレンの発見(1933年)と初期の製造実験について ICI の Willbourn, Ginns 両氏の講演にはじまり、重合、構造、改質、工業製品など広い範囲にわたる多数の講演があり、最後に B. P. Chemicals の Horton 氏の「ポリエチレンの未来」と題する講演で終結した。

会場では Ward, Keller, Gillham 三教授と再会することができ、さらに Bunn 教授ともお話することができた。講演の中では Keller 教授の結晶モルホロジー、Hoffman 教授と Mandelkern 教授の結晶化に関するもの、Ward 教授の配向ポリエチレンの力学挙動、Bassett 教授の液晶ポリエチレンなどが興味を引いた。さらに Exhibition として、委員会が特別招へいた Ward 教授の超高弾性率ポリエチレンの製造に関するダイ延伸法、連続延伸法、静水圧押出法の研究が展示された。今にして思うと、この会に出席できたのは非常に幸運であった。

ベルリン工科大学 Hinrichsen 研究室を除いて、これまで訪問した欧米の研究室ではポリエチレンに関する研究が多い。参考のため著者の文献調査資料から全ポリマ

一種に対するポリエチレンに係する論文数をパーセントで示すと Porter 研 58%, Ward 研 47%, Keller 研 77%, Pennings 研 70% となる。これをみても非常に簡単な構造でありながら、全ポリマー中で最高の理論弾性率 240～358 GPa と理論強度 14～20 GPa をもつポリエチレンがいかに意欲的に研究されているかがわかる。

Ward 教授の研究室で Industrial Liaison Officer である Colwill 氏にポリエチレンを研究対象とする理由を尋ねたが、これは著者の愚問であって十分予想しうる答が返ってきた。ポリエチレンは耐熱性に問題はあるが、汎用ポリマーでありながら高い強度を発現できる。超強力ロッドが得られれば鉄筋に代替したり、海洋構造物に応用できるという話になった。著者も室温付近で用いる大型構造物や大量使用の分野では強度、価格両面からみてポリエチレンが最有力候補であると思う。前記の4研究室では断面積の大小はあるが、いずれも一次元強度の追求であったが、今後引続いてポリエチレンあるいはそれを母体とした材料で、二次元、三次元構造での強度追求の方向に発展して行くように予感した。

8. おわりに

今回の海外出張では、これまで述べてきた研究室ばかりでなく、他のいくつかの大学や企業の研究室も訪問することができた。そのうち特にプリンストン大学、パリ大学、Polytech. Inst. of N. Y., MIT, エール大学、デュボン、ベル研究所などで多くの方々にお世話になった。プリンストン大学の Gillham 教授の TBA 研究、デュボンの Webster 博士の単分散ポリマーの新合成法、ベル研究所の松岡博士のグループの研究などは非常に勉強になった。

本稿では、あまりにも多くの研究室と多種類の研究を御紹介したため図表を一切使えないなど不完全極まりないものになってしまった。そこで、マサチューセッツ大学の組織、運営、研究資金などについては Vogl 教授¹⁾や辻田氏²⁾の詳細な紹介を、また加工技術については伊藤氏³⁾、宮田・奥居両氏⁴⁾および本号の太田氏などのすぐれた総説を参照していただければ幸いである。

おわりに、文部省をはじめ著者の海外出張に暖かい御支援を賜わった多くの方々に厚くお礼を申し上げ筆をおくことにする。

文 献

- 1) O. Vogl (譜井浩平訳), 高分子, **30**, 48 (1981)
- 2) 辻田義治, 繊維と工業, **38**, P-80 (1982)
- 3) 伊藤泰輔, 繊維と工業, **38**, P-54 (1982)
- 4) 宮田清蔵, 奥居徳昌, 高分子, **30**, 365 (1981)
(昭和59年1月19日受理)