繊維・フィルム

— ポリエステルの紡糸線上での緊張結晶化とフィブリル構造の形成を中心として —

河 原 豊*

1. フィルム成形

最近のフィルムの成形加工に関して興味深い報告として、Ziabickiらのフィルムの延伸に関する理論¹⁾、HDPEフィルムのモルホロジーに関する報告^{2), 3)}、ポリエステルフィルムの自由体積とガスバリア性に関する報告⁴⁾、新規なポリプロピレン (PP) フィルムの製造について、異種触媒で合成したi-PPのブレンドによるフィルム物性への影響⁵⁾、アクリル酸をグラフト重合した変性PPを積層して親水性を改善したPPフィルムの製造⁶⁾、等がある。一方、ナノスケールオーダーの薄膜を成形することで、結晶化速度の低下⁷⁾、ラメラの凝集モルホロジーの変化⁸⁾、等を検討した報告がある。フィルムの成形は、一次元構造のポリマー分子を熔融状態で絡み合わせ、二次元方向に延伸するという複雑な工程で行われる。このため、フィルム成形過程のシミュレーション⁹⁾は単純な一軸延伸である紡糸過程に比べて遅れている。Radhakrishnan¹⁰⁾らは配向非晶ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの等温結晶化挙動をオンライン計測し、応力方向に分子配向した後、結晶化が開始すると報告している。

2. 紡 糸

最近の紡糸過程のシミュレーションとして、例えば、高速紡糸過程で生じるネック状変形までを含めたシミュレーション¹¹⁾、同過程における異形断面繊維の構造形成に関するシミュレーション¹²⁾、等が注目される。ただし、このようなシミュレーションの成功は、成形過程の詳細なオンライン計測と^{13)~15)}、緻密なデータの蓄積によるといえる。

ポリエステルのうち、特にPETは今日の産業を支えていく上で必要不可欠な汎用樹脂となっている。PETの熔融紡糸過程における詳細なシミュレーションが可能であるにもかかわらず、繊維物性の改善は必ずしも進んでいない。次節以降では、PETとともに芳香族環を有するポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート (PEN)、さらに最近、紡糸方法の改良によって力学的性質が改善されている微生物産生ポリエステルであるポリ-3-ヒドロキシブ

チレート (3 PHB) について、紡糸線上での緊張結晶化とフィブリル構造の形成、さらに繊維構造と力学的特性との関連に注目して、最近の研究を紹介する。

3. 高速紡糸 PET 繊維のフィブリル構造

繊維構造の形成メカニズムの概念は、高温緊張化で急激に結晶化が生じる高速紡糸過程における繊維構造の形成を解析する上で適用され、いくつかの繊維構造モデルが提案されてきた。しかし、これらの構造モデルは主としてX線回折などの間接的な平均的な構造解析方法から提案されたものであるため、ブロックで表現される微結晶の大きさや積層距離などに関する構造情報が数10 nmの領域において示されているに過ぎず、単純な一軸配向構造の繊維についてすら、nmオーダーからμmオーダーに至る連続的な繊維構造の解析は充分になされていない。

KawaharaらはPETの紡糸速度6 km/minの高速紡糸繊維 (HSS) およびレギュラー繊維 (FOY) を、過マンガン酸カリウムを用いてエッチングして2段カーボンレプリカ法で繊維表面のモルホロジーを観察したところ¹⁶⁾、HSSについて繊維方向に長く伸びるμmオーダーの太さのフィブリル界面の露出の他に、選択的な非晶の溶出によって生じた数10 nmオーダーの微孔を確認した。このことは、HSSの結晶と非晶との密度差が著しいとされているこれまでの報告と一致する¹⁵⁾。一方、FOYにおいては非晶の選択的な溶出を示す微孔はあまり観察されず、結晶と非晶のコントラストは低く、分子鎖が緻密にパッキングされていることが示唆された。FOYで観察された他の特徴として、積層ラメラに対応すると思われる筋 (striation) が繊維軸とはほぼ垂直な方向に伸びていることが観察された。なお、結晶と非晶との密度差が著しいHSSにおいても自由端で高温高圧水処理 (130℃, 60分間) することでFOYと同様なモルホロジーを示すように構造変化が生じることを確認した。

アルカリエッチング法を用いて、HSSとFOYのモルホロジー観察を行ったところ¹⁷⁾、フィブリル構造の発達を示唆するエッチング後の表面に観察される繊維方向に長く伸びる溝 (フィブリルの界面) は、高速紡糸法で得られる繊維の特徴であることを確認した。さらに、フィブリル構造の形成はPETに比べてナフタレン環を有し分子鎖間の相互作用が強いPENにおいてより顕著であった。なお、高

* Kawahara Yutaka
京都工芸繊維大学大学院 先端ファイブ科学専攻
京都市左京区松ヶ崎御所海道町 (〒606-8585)
2002.5.2 受理

速紡糸法によって形成されるフィブリル構造は、通常の高圧水、あるいは超臨界二酸化炭素流体中で行われる PET 繊維の染色において、その易染色性に大きく影響している^{16), 18)~20)}。

PET のフィブリル構造の形成に結晶化時の張力が大きく影響していることが、高速紡糸繊維のエッチング法を用いた解析から示された。このような張力の作用は溶融紡糸法による PHB 繊維の製造においても重要であることが報告されている^{21), 22)}。ただし、製造した PHB 繊維を酵素分解し、モルホロジーを観察したところ、フィブリル構造の形成は表層部にとどまり、内層部はスポンジ構造であったため、今後さらに紡糸方法を改良することで、力学的性質が向上するものと期待される。

4. 高速紡糸 PET 繊維のフィブリルの内部構造

これまでのポリエチレンに関する膨大な研究からシシカバブ構造^{23), 24)}のシシ部と積層ラメラ間のタイチェーンの形成が繊維の力学的特性に大きく影響することが示されている。ポリエステル繊維のフィブリル内部においてもシシカバブ構造が形成され得るかどうかを明確にすることは、今後のポリエステルの高性能化に大きく影響する研究課題といえる。

PET のカバブに相当する積層ラメラの存在については、先に述べたように繊維軸に垂直な方向に筋 (striation) として存在が示唆されたに過ぎず、具体的な積層ラメラのサイズについては明らかに出来ていない。ただし、一辺が 10 nm 程度のブロック状の結晶が階段状に連なる、あるいはボイドを挟んで連なるモデル¹⁵⁾は、将来、修正が必要であると思われる。一方、PEN については、高速紡糸 PEN 繊維に相当する一軸配向薄膜の透過型電子顕微鏡による暗視野像の観察から、延伸方向に対して垂直な方向に幅、約 100 nm、延伸方向に厚さ、約 15 nm のラメラが積層していることを確認した²⁵⁾。しかし、シシに相当する構造については、今のところ不明である。

PET および PEN の紡糸において、水の混入は、加水分解反応やエステル交換反応による分子量低下を助長し、オリゴマーを生成させる。繊維からのオリゴマーの抽出は、有機溶剤の他、超臨界二酸化炭素流体によっても可能である。市販品の PET 繊維について超臨界二酸化炭素流体による処理 (125℃, 25 MPa, 60 分間) を行ったところ、繊維表面に μm オーダーの結晶状オリゴマーが多量に付着していることを確認した²⁶⁾。また、処理後の繊維の力学的性質において、明らかに弾性率が低下していることを確認した。一方、顕微レーザーラマン分光分析からは分子鎖の配向性が明らかに向上していることがわかった。同様な超臨界二酸化炭素流体による処理を高速紡糸 PET 繊維に行ったところ¹⁹⁾、結晶と非晶の密度差の著しい繊維においては結晶化度が若干低下し、密度差が比較的小さなものについては増加することがわかった。複屈折については全ての繊維において増加することを確認した。複屈折の増加が顕著な繊維について力学的性質を測定したところ、引張強度・弾性率の向上は認められなかった²⁷⁾。以上の実験事実から、少なくともオリゴマーの抽出と繊維の一軸配向性および力学的性質の変化は密接に関係していることが示唆さ

れる。例えば、オリゴマーが積層ラメラ間の非晶領域に存在し、分子鎖の配向を阻害しているが、一部のオリゴマーは積層ラメラ間を連絡するタイチェーンのように機能していると仮定すれば、超臨界二酸化炭素流体による処理で確認された一連の現象を説明できる。また、もしオリゴマーのような不安定な構造が繊維の力学的性質に影響しているとすると、PET における繊維構造の制御は極めて高度に行われる必要がある。なお、PET のオリゴマーについては、ボトルのブロー成形における金型への移行現象が問題となっている²⁸⁾。オリゴマーの繊維構造の形成に及ぼす影響やオリゴマーが生成しない紡糸として、湿式紡糸法で製造される PET 繊維の構造について改めて詳細に検討する必要がある。

5. PET の繊維構造制御

ポリエステルのうち、汎用樹脂として使用されている PET を中心に、緊張結晶化と繊維構造の発現の関連について述べた。Billon ら²⁹⁾は、非晶性 PET ロッドに伸長ひずみを加えながら結晶化を観察したところ、初期に比較的小さな微結晶が生成し、その後周期構造が形成され繊維構造が発現すると報告している。初期の微結晶の生成がタイチェーンやシシの形成に相当するかどうか不明だが、興味深い報告である。また、現在、緊張結晶化を、炭酸ガスレーザーを用いたゾーン延伸によって高度に制御する試みがなされている^{30), 31)}。今後の成果に期待したい。

参考文献

- 1) Jarecki, L. and Ziabicki, A. : *Polymer*, **43**, 2549 (2002)
- 2) Prasad, A., Shroff, R., Rane, S. and Beaucage, G. : *Polymer*, **42**, 3103 (2001).
- 3) Lu, J., Sue, H. -J. and Rieker, T. P. : *Polymer*, **43**, 4635 (2001)
- 4) McGonigle, E. -A., Liggat, J. J., Pethrick, R. A., Jenkins, S. D., Daly, J.H. and Hayward, D. : *Polymer*, **42**, 2413 (2001)
- 5) Phillips, R. A. and Nguyen, T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2400 (2001)
- 6) Flores-Gallardo, S. G., Sanchez-Valdes, S. and De Valle, L. F. R. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1497 (2001)
- 7) Dalnoki-Veress, K., Forrest, J. A., Massa, M. V., Pratt, A. and Williams, A. : *J. Polym. Sci., Part B-Polym. Phys.*, **39**, 2615 (2001)
- 8) Mellbring, O., Oiseth, S. K., Krozer, A., Lausmaa, J. and Hjertberg, T. : *Macromol.*, **34**, 7496 (2001)
- 9) Doufas, A. K. and McHugh, A. J. : *J. Rheology*, **45**, 1085 (2001)
- 10) Radhakrishnan, J. and Kaito, A. : *Polymer*, **42**, 3859 (2001)
- 11) Doufas, A. K. and McHugh, A. J. : *J. Rheology*, **45**, 403 (2001)
- 12) Takarada, W., Ito, H., Kikutani, T. and Okui, N. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1589 (2001)
- 13) Takarada, W., Ito, H., Kikutani, T. and Okui, N. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1575 (2001)

- 14) Takarada, W., Ito, H., Kikutani, T. and Okui, N. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1582 (2001)
 - 15) Shimizu, J. and Kikutani, T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 539 (2001).
 - 16) Kawahara, Y., Kikutani, T. and Tsuji, M. : *AATCC Review*, **1**, 2, 34 (2001).
 - 17) Kawahara, Y., Yoshioka, T., Tsuji, M., Kikutani, T., Sugiura, K. and Ogawa, S. : *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B 41**, 177 (2002).
 - 18) Kawahara, Y., Yoshioka, T., Sugiura, K., Ogawa, S. and Kikutani, T. : *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B 40**, 189 (2001).
 - 19) 河原 豊, 杉浦和明, 小川 賢, 鞠谷雄士 : 繊維学会, **57**, 220 (2001)
 - 20) Kawahara, Y., Kikutani, T., Sugiura, K., and Ogawa, S. : *Coloration Technology*, **117**, 266 (2001)
 - 21) Yamane, H., Terao, K., Hiki, S. and Kimura, Y. : *Polymer*, **42**, 3241 (2001)
 - 22) Yamane, H., Terao, K., Hiki, S., Kawahara, Y., Kimura, Y. and Saito, T. : *Polymer*, **42**, 7873 (2001)
 - 23) Hobbs, J. K. and Miles, M. J. : *Macromol.*, **34**, 353 (2001)
 - 24) Hobbs, J. K., Humphris, A. D. L. and Miles, M. J. : *Macromol.*, **34**, 5508 (2001)
 - 25) 吉岡太陽, 辻 正樹, こうじ谷信三, 河原 豊, 鞠谷雄士, 河口昭義 : 繊維学会予稿集, 2002, 3 G 08.
 - 26) 寺田堂彦, 河原 豊 : 繊維学会予稿集, 2002, 3 G 06.
 - 27) 河原 豊, 未発表データ
 - 28) 丸橋吉次, 成形加工, **13**, 818 (2001)
 - 29) Gorlier, E., Haudin, J. M. and Billon, N. : *Polymer*, **42**, 9541 (2001)
 - 30) 伊香賀敏文, 小林 厚, 大越 豊, 後藤康夫, 奈倉正宣, 浦川 宏, 梶原莞爾 : 繊維学会誌, **58**, 36 (2002)
 - 31) 伊香賀敏文, 小林 厚, 大越 豊, 後藤康夫, 奈倉正宣 : 繊維学会誌, **58**, 44 (2002).
-