レーザー加熱延伸による高性能繊維の製造

大 越 豊*

1. 緒 言

繊維はその細くて長い形態ゆえに、本質的に大きな異方性を持つ。その上、多くの合成繊維では分子鎖自体が繊維軸方向に高度に配向しているため、物性的な異方性も併せ持っていることが多い。特に力学的性質の異方性は強く、繊維軸方向に対して高強度かつ高弾性率であるにもかかわらず、軸と垂直な方向に対してはしなやかで柔らかい触感をもたらすものが多く、これが繊維の持つ最大の特徴であろう。したがって繊維の高性能化とは、極論すれば 1. より細く、2. より強く、3. より高機能に、の3要素に尽きると言えるかもしれない。もちろん、実際にはこれらは相互に関連しており、また、「機能」の内容は多種多彩である。例えば近年では、製品それ自体ではなく、製品生産に伴う環境への負荷を低減することも、大きな「機能」と化している。

本稿で取り上げたレーザー加熱延伸法は、上記のいずれの点においても繊維の高性能化に寄与できる可能性を持った新しい繊維製造工程である。すなわち、安定的に急速高倍率延伸できることより、繊維の高強度・高弾性率化に寄与できるとともに、後述する高倍率流動延伸によって強度を保ったままの細繊維化が可能である。また、従来の加熱法よりも本質的に熱伝達効率に優れ、消費エネルギー・排熱の低減等で環境負荷を減らせるのみならず、繊維温度・延伸条件を積極的かつ精密にコントロールできることから、繊維の高機能化にも寄与し得る。

2. レーザー加熱延伸の特徴

レーザー加熱延伸とは、図1に示すように、走行中の繊維をレーザー光照射によって加熱・延伸する繊維製造工程のことである。炭酸ガスレーザーを繊維に照射することによって、繊維を均一に加熱でき^{1)~3)}、結果として延伸点位置を繊維直径程度のごく小さな範囲に非接触で固定することができる⁴⁾。このため、高速かつ高度に定常的な延伸状態を実現することが可能であり、繊維構造形成過程をマイクロ秒オーダーで高精度に on-line 測定することも可能になる^{3), 5), 6)}。

図1 レーザー加熱延伸システム概念図

また、レーザー出力自体、マイクロ秒単位で制御可能であるため、走行中の繊維の温度を瞬間的に変化させることができる。このため、従来不可能であった延伸工程のリアルタイム制御が可能である。例えば延伸点位置を能動的により精密に固定することや、逆に繊維直径・構造に任意のムラを生じさせる⁷⁾こともできる。

繊維表面を介した熱伝達と比較して遥かに急速に繊維を加熱できる³⁾ため、本質的に不安定になり易い昇温領域⁸⁾を最小化することが可能であり、結果として安定な高倍率流動延伸が得られ、後述のように極細繊維や高強度繊維の製造に利用する可能性も指摘されている^{9)~11)}。

この延伸システムには熱媒体が不要であり、接触熱伝達を伴わないため、温度を正確に設定できる。また熱媒体を必要としないため、照射エネルギーのほとんどを繊維の加熱に利用でき、排熱も少ない。また装置を単純化でき、原理的にスケールアップが容易で、大きな変更なしに少量生産から高速生産まで適用可能なことも大きな特徴である。熱伝達効率は高速でも低下しないため、繊維生産に伴うエネルギーの消費の削減に寄与できる可能性が高い。近年におけるレーザー利用技術の急速な進歩やレーザー発生装置等の低価格化により、実用化に向けた研究が注目を集め、急速に進みつつある。

3. レーザー加熱延伸の原理

レーザーによる加熱の原理は熱放射であり、電磁波（光子：photon）として伝播してきたエネルギーが繊維に吸収されることによって熱エネルギーに変わり、昇温する。

* Ohkoshi, Yutaka
信州大学繊維学部繊維システム工学科
上田市常田 3-15-1 (〒386-8567)
2003. 12. 6 受理

表 1 加熱方式の比較

伝熱形態	熱放射	熱伝導・表面熱伝達
量子	Photon	Phonon
原理	電磁波（光）	分子の熱振動
伝熱速度	光速 (10^8 ms^{-1})	音速 (10^2 ms^{-1}) より遥かに遅い
熱伝導開始点	吸収された位置	物質表面
温度分布	物質の熱伝導率に制限されない	物質の熱伝導率で決まる
指向性	有り（光学系によりデザイン可能）	無し
特定位置の加熱	可能	不可能
特定成分の加熱	可能	不可能

したがって繊維に吸収される瞬間までは光であり、光速で伝播する。これに対し熱の伝播原理は熱拡散（phonon）である。したがって伝播速度は距離に反比例し、例えば数十 μm の距離で比較すると、光の 10^{11} 倍も時間を要する。このため、毎秒 100 m 程度に達する繊維の製造プロセスでは、直径数十 μm の繊維でさえも表面と内部に数十 K の温度差を生じ、均一な加工の妨げになる。特に短距離で大変形することの多いネック延伸工程では、温度不均一の影響を大きく受ける。後述するように、レーザー光で加熱しても、材料の吸収特性や内部屈折・反射等により、均一な温度分布が瞬時的に得られる訳ではないが、繊維内部を直接瞬時的に加熱できるため、少なくとも繊維表面からの熱伝導による加熱よりは遥かに短い時間で温度分布が均一化する。また光であるため強い指向性があり、特にレーザーは高い干渉性（コヒーレンス）を併せ持つため、光学系（ミラーやレンズ等）によって精密にエネルギー分布を制御できる点も、高温部から低温部に向けてのエネルギー移動しか起こりえない熱拡散とは本質的に異なる点である。例えば外部から熱媒体で加熱する場合、繊維中心部の温度は外周部よりも必ず低くなるが、レーザー光照射で加熱する場合には、後述のように繊維中心部の温度を外周部よりも高くすることもできる。

放射光による加熱光源としては、レーザーの他、高温の発熱体からの自然放出を用いたものがある。ハロゲンランプやキセノンランプ等も基本的に後者に属する。自然放出は基本的にプランクの放射法則に従う連続スペクトルである。結果として出力が最大になる波長はほぼウィーンの変移則に従い、高分子の加熱に適する波長 10 μm 前後の赤外線をもっと効率よく発生させ得る温度は約 290 K、すなわちほぼ室温である。従って赤外線強度を増すために光源温度を高めると、吸収率の低い近赤外線や可視光線が増し、加熱効率が著しく低下してしまう。さらに温度を上げると紫外線強度が増す。しかし紫外線は化学反応、すなわち高分子もしくは添加物の分解やゲル化を引き起こすため、一般的な加熱光源としては好ましくない。これに対し、レーザー発振は光ポンピングで生成されたエネルギー準位の反転分布（負の温度状態）による誘導放出であるため、自然放出に伴う上記のような制約が無く、高エネルギー密度の単色赤外線光束を得ることができる。

レーザーには固体レーザー、ガスレーザー、半導体レーザー、色素レーザー、エキシマレーザー、自由電子レーザーなどの種類がある。このうち、高い出力密度を持ち、高

図 2 PET フィルムの厚さと 943 cm^{-1} （波長 10.6 μm ）に対する吸光度

子の加熱に適したものとしては、炭酸ガスレーザーと YAG レーザーの 2 種が挙げられる。また表面部の加熱処理（レーザーアブレーション）にはエキシマレーザーが使われる。特に炭酸ガスレーザーは、ほとんどの高分子が適度に吸収する波長 10.6 mm の高出力赤外線光束が得られ、コストパフォーマンスとエネルギー効率にも優れているため、最も適している。

図 2 に示したのは、4 種類の厚さの PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムについて測定した波数 943 cm^{-1} （波長 10.6 μm ）に対する吸光度である。この図の傾きより、単位距離の伝播に対する吸収率である吸収係数 K が求まる。吸収係数は繊維の素材や添加物によって決まり、小さすぎれば吸収されずに透過するため加熱効率が悪く、大きすぎれば表面部のみが加熱されて均一に加熱し難いのみならず、瞬時的に高温になるため、表面アブレーションの原因になる。吸収された光エネルギーは（蛍光や燐光になって放射しなければ）通常ほとんどが瞬時に熱エネルギーに変化するため、得られた吸収係数と繊維形態および屈折率のみから、レーザー光の吸収によって瞬時的に得られる温度分布が推定できる。図 3 に示したのは屈折率 1.6、円形断面を仮定し、図の左方向から平行光線を入射させたと仮定した場合の推定温度分布（正確には昇温速度分布：平均値で規格化して示したもの）である。この屈折率に対する反射率は 8% 程度であり、表面での反射や内部反射の影響はそれほど顕著ではない。また D は繊維直径であるが、無次元数 KD で規格化することにより、任意の K も

図3 一方向からレーザーを入射した際の繊維断面内温度分布。KD は吸収係数と繊維直径の積。数値は平均吸収エネルギーで規格化した吸収エネルギー。回折効果は考慮していない

図4 周方向から均一加熱した際の繊維半径方向温度分布

しくは D を持つ繊維に適用可能である。吸収されるエネルギーと吸収されずに透過するエネルギーが等しくなるのは、 KD が約 0.6 の時である。 KD が大きくなるほど相対的に入射側（左側）の温度が高くなり、出射側の温度が下がることが見てとれるだろう。PET に関しては図3の(a)が直径 $50\ \mu\text{m}$ 、(b)が $100\ \mu\text{m}$ 、(c)が $200\ \mu\text{m}$ に対応している。ただし、この計算では光の回折や干渉を考慮していない。従って、例えば(a)の右上の影の部分は、直径 $50\ \mu\text{m}$ の繊維では幅がレーザー光の波長と同程度である上、高温

図5 繊維表面からの熱伝導(a)および光照射(b)で加熱した際の推定温度分布。ξとζは繊維直径で規格化した半径方向および繊維軸方向に対する位置。ξ=0が繊維の中心、ξ=±0.5が繊維表面に対応する。PeはPéclet数。温度は加熱前を0、最終温度を1として規格化。左端で外気温を0から1に変化させ、(b)では同時に平均温度が1になるだけの光エネルギーを照射すると仮定

部に接しているの、実際上ほとんど現れない。

図3では1方向からの照射を仮定しているため出射側の両脇に影が生じるが、多方向から照射すればそのような影は生じない。周囲から均等にレーザーを照射すると仮定した場合の半径方向への推定温度分布が図4である。この図より、いずれも繊維中心部まで瞬間的に昇温できることが確かめられる。特に $KD = 2.3$ (PETについて直径 $200\ \mu\text{m}$) 以下では、むしろ外層よりも繊維中心部の温度のほうが高くなり易いことがわかる。

次にレーザー照射後の温度分布変化について考える。図5は図の左端で外気温を0から1にステップ的に変化させ、外気からの熱伝達のみで加熱した場合(a)と、それに加えて左端でレーザー照射をした場合(b)について、照射後の熱伝導による温度分布変化を比較したものである。照射によって与えられる温度分布は、PETについて直径 $100\ \mu\text{m}$ に相当する $KD = 1.15$ を仮定している。図中の Pe はPéclet数、すなわち物質移動によるエネルギー輸送量と熱伝導によるエネルギー移動量の比を意味しており、例えば糸直径 $100\ \mu\text{m}$ 、糸速度 $1000\ \text{m/min}$ のPETについて $Pe = 1.8 \times 10^4$ になる。従ってこの場合、 $\zeta/Pe = 1.0$ は加熱を開始してから $1.8\ \text{m}$ の位置に相当し、(b)は加熱開始から数cmで内部温度が均一になっていることを意味する。(a)と比較して(b)の方が遥かに短時間で温度を均一化できることがわかるだろう。例えば繊維全体の温度が0.9–1.1の範囲に収まるまでに要する時間を比較すると、(b)は(a)の1/62程度に過ぎない。(a)の場合、外気温を上げれば昇温速度は大きくできる。しかし表面部と中心部の温度差もそれと比例して増すため、急速加熱と均一加熱を両立させることはできない。レーザー照射によって繊維内部を瞬間的に加熱することによって初めて、表面からの熱伝達では不可能であった高速かつ均一な加熱が可能になる。

走行中の繊維にレーザーを照射して加熱することにより、延伸点の位置を非接触で精密に固定できる。ネック延伸の場合、レーザーの照射範囲内でのみ延伸点の固定作用が有るため、延伸点の変動がレーザーの照射範囲内に収まるの

図6 微小焦点赤外線放射温度計によって測定した繊維温度プロフィール. 横軸はレーザー光軸を基準とした位置. レーザー光の照射直径は4 mm

は当然であるが、一般にはこれよりさらに小さく、安定な条件では繊維の直径以下の変動幅に固定することも難しくない。このため、高度に定常的な延伸を行うことが可能であり、均質な構造の繊維を製造可能である。また空間的な位置と延伸開始点からの経過時間との間に良好な対応関係が存在するため、変形開始後数ミリ秒で完了してしまう繊維構造形成過程をマイクロ秒オーダーの時間分解能で直接観測することも可能になる。

図6は赤外放射温度計で測定した繊維温度プロフィールである。横軸はレーザーの光軸位置を基準とした位置であり、繊維の走行方向をプラス方向にとってある。レーザー光の強度分布はほぼガウス分布であり、光軸 ± 2 mmの位置で強度が光軸での強度の0.13倍になっている。延伸点の位置は延伸倍率が高いほど上流側に移動し、延伸倍率4.5倍以下では光軸よりも下流側、5.5倍以上では上流側に位置する。また、変形が始まる直前の温度は、前者ではガラス転移温度以上、後者ではガラス転移温度以下である。また図7に示すように、前者と後者では延伸点の形状も大きく異なる。従って前者はガラス転移温度以上でゴム状になった繊維が延伸されている、いわゆる温延伸、後者はガラス状の繊維が降伏を伴って延伸されている、いわゆる冷延伸に相当する。温延伸はもちろん、典型的な冷延伸を引き起こす高応力下延伸時でさえも延伸点を精密に固定できることが、この延伸法の大きな特徴である。高応力で高倍率まで伸長できるため、変形過程での繊維温度は大幅に上昇し、 200°C を超える。このため、冷延伸状態の方が温延伸状態よりもむしろ安定であり、また結果として伸長後に高応力下で瞬間的に高温熱処理を施されるため、得られる繊維は高度に繊維構造が発達し、明瞭に長周期と小さな傾斜角を示す²⁴⁾。

4. レーザー加熱延伸による高強度繊維の作製

繊維の連続延伸形態には、原理的に配向結晶化を伴わない流動延伸、配向結晶化を伴うネック延伸、そして結晶相の再構成を伴う超延伸の3種類がある。このうち超延伸は

DR4.0

DR4.5

DR5.0 (moving down stream)

DR5.0 (moving up stream)

DR5.5

DR6.0

図7 延伸点付近の高速度ビデオ画像. 延伸倍率5.0倍は延伸点位置が1.0 mm以上の範囲で振動し、移動方向によって延伸点形状が異なる。他の倍率ではほぼ0.2 mm以内の範囲に固定されている

図 8 レーザー加熱延伸したポリエステル繊維 (IV=0.62 dl/g) のヤング率 (○, ●) と沸水収縮率 (△, ▲). 黒塗りは延伸後定長熱処理した試料

図 9 レーザー加熱延伸したポリエステル繊維 (IV=0.62 dl/g) の強度 (□, ■) と伸び (○, ●). 黒塗りは延伸後定長熱処理した試料

高強度・高弾性率繊維の生産方法として実際に利用されているが、明瞭な結晶分散が見られる高分子、典型的にはポリエチレンにしか適用できず、ポリエステルやナイロン等の汎用繊維に適用することは困難である。一方、通常のネック延伸によって高強度繊維を得る技術としては、低配向・低結晶化度の繊維を低温で高倍率延伸する¹²⁾ことが基本となっている。連続延伸工程でこの方法を実現するためには、低温で安定した延伸状態を得る必要がある。このためには繊維の軸方向に大きな温度勾配を与えることが有効であり、繊維を局部的に急速加熱する、いわゆるゾーン延伸・熱処理法¹³⁾が提案されている。しかしこの方法は加熱方法として繊維表面からの熱伝達を利用しているために高速生産には適さず、報告されている糸供給速度は毎秒数ミリメートルに過ぎない。一方レーザーによる熱放射加熱を利用した場合にはこの様な制限は無く、高速均一加熱延伸が可能である。レーザー加熱延伸による高強度繊維の開発は東洋紡の特許^{14), 15)}にさかのぼり、3段延伸によって強度1.7 GPa

図 10 ネック延伸と流動延伸. 延伸倍率をゆっくり下げた際とゆっくり上げた際の延伸応力変化. P , v , D はそれぞれレーザー出力, 糸供給速度, レーザー照射直径

図 11 図 10 のような実験よりもめた延伸状態の図

のポリエステル繊維が得られるとの実施例が記載されている。また、1 段高倍率延伸¹⁶⁾や低温延伸¹⁷⁾、紡糸直接延伸¹⁸⁾、高 IV 樹脂¹⁹⁾との組み合わせや、フラットヤーン²⁰⁾、ナイロン²¹⁾への展開などが図られている。一方レーザー加熱延

伸した繊維の構造および物性に関しても、近年多くの研究報告があり^{22)~30)}、ロール延伸したポリエステル繊維と比較してタフネスが1.8倍に向上するとの記載もある³¹⁾。

図8, 9にレーザー加熱延伸したポリエステル繊維の力学的性質を示す。レーザー加熱延伸・熱処理により、19 GPaのヤング率と1%の沸水収縮率を併せ持つ高弾性率低収縮率(HMLS)繊維を製造できる。また、粘度が0.62 dl/gと比較的小さいにも関わらず、強度1.0 GPaかつ伸度18%の繊維が得られた²⁵⁾。

5. レーザー加熱延伸による高倍率流動延伸と極細繊維

上述した熱延伸と冷延伸のケースでもわかるように、レーザー光照射によって均一かつ急速に繊維を加熱することによって、通常は複雑で解析が困難な連続延伸挙動を比較的単純に解析することができる。その典型が図10に示した流動延伸状態とネック延伸状態間のカラストロフィック転移である。すなわち延伸応力数MPa程度の点を境に、繊維直径程度の短い区間で急速に変形して配向結晶化するネック延伸状態と、変形領域幅が数mmから数百mmにおよび、配向結晶化を引き起こさない流動延伸状態との間で不連続な転移が観測される。ネック延伸状態では繊維に照射されるエネルギーが大きいほど延伸点位置が上流側に移動し、変形開始時の温度はあまり変化しないため、延伸応力も照射されるレーザーパワーや繊維の走行速度にあまり依存しない。これに対して流動延伸状態では、繊維が変形を開始する温度は繊維に照射されるエネルギーが大きいほど単調に上昇し、結果として伸長粘度が下がるため、延伸応力も大幅に低下する。このため、ネック延伸状態と流動延伸状態間のヒステリシスは照射されるエネルギーが大きいほど大きくなり、流動延伸倍率の最大値も高くなっていく(図11)。

レーザー加熱延伸では、通常の加熱方法では数倍までしか実現できない流動延伸状態を、数百倍まで安定的に実現できる。通常の表面熱伝達による加熱は、加熱・冷却ともに同じ原理によるものであるため、加熱域の幅と冷却域の幅に大きな差をつけることが難しい。このため、昇温領域での伸長を避けることができず、本質的に不安定⁸⁾になりやすい。一方、前述したようにレーザー照射によって急速かつ均一に繊維を加熱し、繊維表面からの熱伝達によってゆっくり冷却すれば、ほとんどの伸長が冷却域で起こるため、溶融紡糸線と同様、高倍率まで安定的な延伸が実現できる。このように高倍率かつ安定な二次延伸が可能になることは、極細繊維の製造に利用できる可能性を持っているのみならず、難加工材料、特に高い溶融粘度を持つ高分子や、熱分解性の高い高分子から細い繊維を得るための技術として有用性が高い^{9)~11)}。

参 考 文 献

- 1) 特開S 48-8886
- 2) 栗田和夫, 石原英昭, 寺谷次雄, 伊庭伊八郎: 特開S 61-207635
- 3) Okumura, W., Yamaguchi, T., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y. and Nagura, M.: *Intern. Polymer Processing*, **17**, 124 (2002)
- 4) 特開S 48-45612
- 5) 大越 豊: 特開 2001-279519
- 6) Okumura, W., Kanegae, T., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y. and Nagura, M.: *Intern. Polymer Processing*, **18**, 46 (2003)
- 7) 磯田英夫, 安田 浩: 特公昭 59-157310
- 8) 鳥海浩一郎, 近田淳雄: 繊維学会誌, **40**, T-193 (1984)
- 9) Ohkoshi, Y., Watanabe, J., Okumura, W., Gotoh, Y. and Nagura, M.: *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 182 (2002)
- 10) 大越 豊, 特開 2002-115117
- 11) Suzuki, A. and Mochizuki, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3279 (2003)
- 12) 特開S 41-7892
- 13) Kunugi, T., Akiyama, A. and Hashimoto, M.: *Polymer*, **23**, 1193 (1982)
- 14) 磯田英夫, 安田 浩, 石原英昭: 特開S 60-94619
- 15) 磯田英夫, 安田 浩: 特開S 61-75811
- 16) Ohkoshi, Y., Ikaga, T., Okumura, W., Kobayashi, A. and Yamaguchi, T.: U. S. Patent No. 6, 497, 952 B 1 (2002)
- 17) 大越 豊, 奥村 航: 特開 2002-161451
- 18) 黒田正人, 船津義嗣, 福原基忠: 特開 2002-13021
- 19) 船津義嗣, 黒田正人, 谷口 敦: 特開 2002-242040
- 20) 船津義嗣, 黒田正人, 谷口 敦: 特開 2002-363820
- 21) 高橋哲也, 田中豊秋, 亀井良祐, 鳥居忠彦: 特開S 63-249732
- 22) Suzuki, A. and Ishihara, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1711 (2002)
- 23) Suzuki, A. and Mochiduki, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2775 (2001)
- 24) 伊香賀敏文, 小林 厚, 大越 豊, 後藤康雄, 奈倉正宣, 浦川 宏, 梶原莞爾: 繊維学会誌, **58**, 8 (2002)
- 25) 伊香賀敏文, 小林 厚, 大越 豊, 後藤康雄, 奈倉正宣: 繊維学会誌, **58**, 16 (2002)
- 26) 伊香賀敏文, 大越 豊, 後藤康雄, 奈倉正宣, 河原 豊: 繊維学会誌, **59**, 235 (2003)
- 27) Okumura, W., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y. and Nagura, M.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **41**, 2322 (2003)
- 28) Okumura, W., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Urakawa H. and Kajiwaru, K.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **42**, 79 (2004)
- 29) Uddin, A. J., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura M. and Hara, T.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **41**, 2878 (2003)
- 30) Uddin, A. J., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Endo, R. and Hara, T.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **42**, 433, (2004)
- 31) Li, Y., Li, X., Song, Q., Wu, L. and Wu, D.: *Gaofenzi Xuebao*, 309 (2003)