

繊維および繊維集合体の製造方法と構造解析に関する研究

(信州大・繊維) 金 慶孝

1. はじめに

高分子材料を繊維やフィルムなどとして使用する際、延伸工程によって分子鎖を配向させ、実用に耐えうる力学物性を発現させている。ただし、結晶構造から推定される理論強度や理論弾性率に遠く及ばない。この原因は、配向した分子鎖によって形成される高次構造に帰せられる。また、繊維の集合体である不織布についても繊維集合体の高次構造が物性を左右すると言っても過言ではない。我々は、熔融紡糸により多くの高分子素材の繊維化に取り組み、得られた繊維のナノサイズ構造制御を通じて繊維物性、特に繊維強度の発現メカニズム解析の研究を行っている。さらに2014年からは、マイクロX線CTを用いた不織布構造の解析に適用する研究にも挑戦している。この方法により、ニードルパンチおよびメルトブローン不織布の内部構造を非破壊で可視化し、断面内の繊維体積分率や繊維配向度と物性の関係を定量的に評価することに成功し、有用な知見と成果を得ている。本研究の概要を以下に紹介する。

2. 繊維構造形成過程の解析

高速紡糸・延伸などによって高分子材料が配向結晶化を起し、得られた繊維の強度・弾性率などが顕著に増加することは良く知られている。ただし得られた分子配向や結晶化度だけでは繊維物性が十分予測できなかった。そこで我々は、繊維構造形成の中で、配向結晶化過程のその場測定に注目した。熔融紡糸過程での配向結晶化に関しては、ポリトリメチレンテレフタレート(HDPE)の高速熔融紡糸過程に注目し、複屈折のその場測定により、配向結晶化に伴って分子鎖コンフォメーションがらせん構造に変化していく過程の定量化に成功した。また2次延伸過程での配向結晶化に関しては、レーザー加熱延伸法と放射光を組み合わせることで繊維構造形成過程を0.1 ms程度の時間分解能でその場測定することに成功している。この高い時間分解能により、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリフェニレンサルファイド、ナイロン6など多くの繊維素材の配向結晶化挙動をその場観察し、報告している。特に配向結晶化に先立ってPETとPENで観察されるフィブリル状のスメクチック構造に注目し、この構造がより多く形成される繊維では強度が向上する反面、熱収縮率も大きくなることから、外力を主に負担している構造であることを明らかにした。

3. 繊維集合体、不織布の構造解析

従来、不織布の製造条件の決定は、主に現場のノウハウに依存していた。これは不織布構造の不均一性も一因であるが、簡便で正確な構造解析手法がなかったことに主な原因がある。すなわち、従来の研究では、繊維集合体の内部構造を観察するためには、トレーサー繊維を加え、不織布を含浸した樹脂で包埋し、さらに切断して切断面を観察するといった破壊的方法を取る必要があった。これらの研究により、例えばニードルパンチ不織布の内部では、杭、ブリッジ、スティッチなどと呼ばれる構造が形成され、不織布に作用する外力を支えると言われてきた。これに対して、我々は、ニードルパンチ不織布をX線CT法で観察することで、内部構造を非破壊で可視化することに成功し、上記の仮説を検証した。具体的には、X線の吸収係数が高いPET繊維を上層部に、PET繊維より低いPE繊維を下層部に配置した状態でニードルパンチングを行い、X線CTで観察することで、上層のPE繊維が下層に押し込まれた杭状構造が形成される様子を、非破壊で可視化することに成功した(Fig. 1 参照)。さらに我々は、この方法を応用して断面内の構造パラメータを定量的に評価することにも成功している。具体的には針深度、針密度といったニードルパンチ条件に適用し、繊維体積分率や繊維配向度などの構造パラメータ変化を調べることで、ニードルパンチ不織布の内部構造の定量化を行っている。さらに得られた構造パラメータにより不織布の強度を表現することも試み、厚み方向に配向する繊維の割合と不

織布強度との間に明瞭な相関があることを明らかにした。これらの結果より、ニードルパンチ条件がニードルパンチ不織布の構造と物性におよぼす影響を、より定量的に解析できることを実証した。

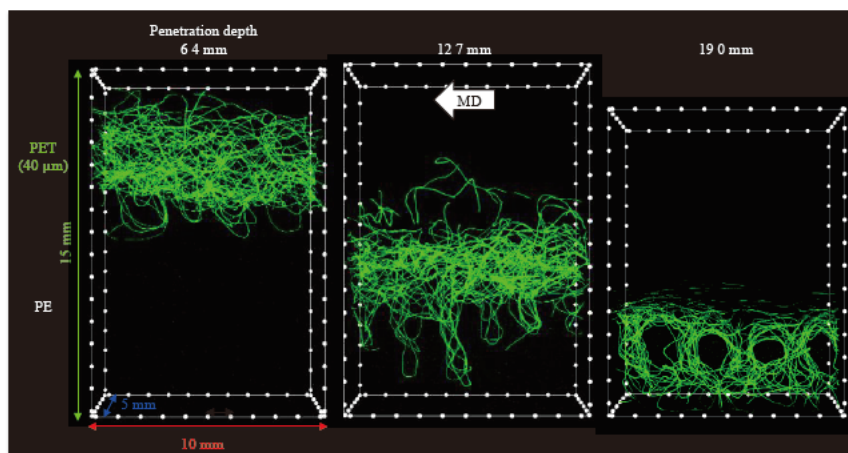


Fig. 1. 3D images of a needle-punched nonwoven sample produced from 40- μ m PET and PE webs. The penetration depth of the needle is noted in the figure.

また、上記の解析手法をメルトブローン不織布に適用し、世界で初めてメルトブローン不織布の内部構造を非破壊で解析することにも成功している。さらにノズル-コレクター間距離、エア-サクシンの力、熱風流量などメルトブローン条件を変えて構造を評価した結果、特に熔融樹脂の吐出口から不織布コレクターまでの距離の影響が明瞭に認められたことを報告しており、この結果を、ノズル-コレクター間距離が増加するのに伴って構成繊維の直径が細くなり、不織布の厚みが増加し、さらに厚み方向に沿った繊維体積分率に明瞭な勾配が現れたのではないかと考えている。

謝辞

本研究の成果は、韓国釜山大学の恩師、趙 顯或先生、東工大の鞠谷雄士先生、信州大学繊維学部の大越豊先生、森川英明先生、伊香賀敏文博士、京都工芸繊維大学の浦川宏先生、綿岡勲先生、J-PARC・MLF の金谷利治先生にご教示、ご指導頂きました。深く感謝の気持ちを申し上げます。また、信州大学繊維学部の教員および職員の皆様、JASRI 増永啓康 博士、東レリサーチセンターの岡田一幸 博士など共同研究者の方々、共同企業の皆様、研究室の卒業生、特に不織布の研究を一緒に行って頂いた石川達也博士、在校生の皆様をはじめ、多くの方にご支援、ご協力を頂きました。ここに厚くお礼を申し上げます。最後には共同研究者でもあり、家内である姜 英娥の暖かい支援と協力に感謝の気持ちを伝えます。

参考文献

- 1) Kyoung Hou Kim, Hyun Hok Cho, Hiroshi Ito, Takeshi Kikutani, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **46**, 847-856, (2008).
- 2) Kyoung-Hou Kim, Young-Ah Kang, Takahisa Murata, Soichiro Ikehata, Yutaka Ohkoshi, Yasuo Gotoh, Masanobu Nagura, Mitsuharu Koide, Hiroshi Urakawa, Masaru Koderu, *Polymer*, **49**, 5705-5713, (2008).
- 3) Kyoung Hou Kim, Takayoshi Yamaguchi, Yutaka Ohkoshi, Yasuo Gotoh, Masanobu Nagura, Hiroshi Urakawa, Masaru Koderu, Takeshi Kikutani, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **47**, 1653-1665, (2009).
- 4) Kyoung-Hou Kim, Ryo Aida, Young-Ah Kang, Yutaka Ohkoshi, Yasuo Gotoh, Masanobu Nagura, Hiroshi Urakawa, *Polymer*, **50**(19), 4429-4431, (2009).
- 5) Kyoung-Hou Kim, Takahisa Murata, Young-Ah Kang, Yutaka Ohkoshi, Yasuo Gotoh, Masanobu Nagura, Hiroshi Urakawa, *Macromolecules*, **44**(18), 7378-7384, (2011).
- 6) Kyoung-Hou Kim, Ryo Aida, Young-Ah Kang, Toshifumi Ikaga, Yutaka Ohkoshi, Isao Wataoka, Hiroshi Urakawa, *Polymer*, **53**, 4272-4279, (2012).
- 7) Ren Tomisawa, Takumi Ando, Toshifumi Ikaga, Kyounghou Kim, Yutaka Ohkoshi, Kazuyuki Okada, Hiroyasu Masunaga, Toshiji Kanaya, Hiroo Katsuta, Yoshitugu Funatsu, *Polymer Journal*, **51**, 211-219, (2019).
- 8) Tatsuya Ishikawa, KyoungHou Kim, Yutaka Ohkoshi, *Textile Research Journal*, **87**(11):1387-1393 (2017).
- 9) Tatsuya Ishikawa, Yujiro Ishii, Kengo Nakasone, Yutaka Ohkoshi, Kyoung Hou Kim, *Textile Research Journal*, **89**(1), 20-31, (2019).
- 10) Tatsuya Ishikawa, Yujiro Ishii, Yutaka Ohkoshi, Kyoung Hou Kim, *Textile Research Journal*, First Published May 29, (2018).