

高速溶融紡糸したポリ-L 乳酸繊維の 高速昇温過程における結晶化及び融解挙動

(東工大・物質理工) ○福田湧己、宝田亘、鞠谷雄士

1. 緒言

一般的な示差走査熱量分析(DSC)の昇降温速度は高々数百 K/min 程度であるのに対し、熱容量の小さいセンサーチップを使用することで、数千 K/s 以上という高速温度変化の DSC 測定が可能になっている。一方、高分子材料は分子配向により結晶化速度が著しく増大することが知られており、その挙動は通常の DSC では感知できない。本研究では、高速溶融紡糸によって得た配向度及び結晶化度の異なるポリ L-乳酸(PLLA)繊維につき、高速 DSC を用いた高速昇温過程における結晶化及び融解挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

紡糸温度 230 °C、巻取速度 1~6 km/min で高速溶融紡糸した PLLA 繊維を、通常の DSC 及び高速 DSC を用いて広範囲にわたる昇温速度領域で熱挙動を測定した。このとき必要に応じて高速 DSC 測定中の変形挙動の顕微鏡観察・撮影を行った。さらに、高速溶融紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維についても同様な測定を行い、PLLA 繊維の結果と比較検討した。

3. 結果および考察

Fig.1 は巻取速度 4 km/min で得た PLLA 繊維を高速 DSC 上で 80 °C で 10 分間熱処理し、無配向の結晶を形成させた後の高速 DSC の測定結果であり、150 °C 付近に現れる融解ピーク温度に昇温速度依存性はほとんどみられない。一方、Fig.2 に示す巻取速度 3 km/min で得た配向非晶構造を有する PLLA 繊維の高速 DSC の測定結果では、PLLA 本来の結晶化及び融解温度よりも著しく高い温度域で発熱(結晶化)及び吸熱(結晶融解)が観測され、その温度は昇温速度の増大に伴って高温側にシフトした。同じく配向非晶構造を有する高速紡糸 PET 繊維では、同様の実験の結果このような異常現象はみられないことが確認された。一方、高速紡糸過程で配向結晶化した巻取速度 6 km/min の PLLA 繊維の高速 DSC の測定結果では、Fig.3 に示すように 140 °C 付近での α' 晶の融解に続き、再結晶化による α 晶の形成と α 晶の融解に起因すると思われる 160 °C 付近の吸熱ピークが観測された。また、昇温速度の増加に伴い融解・再結晶化が抑制されると、融解が高温側にシフトすることが見出された。これらの結果より、融解・再結晶化により生じた無配向の α 晶は通常の融解挙動を示すのに対し、配向結晶の形成及び配向した結晶の融解は昇温速度の増加に伴い高温側にシフトし、温度ではなく時間に支配される特異な相転移挙動を示すことを示唆している。

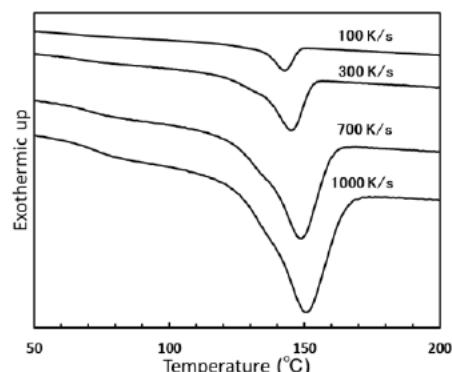


Fig.1 Melting behavior of isotropic PLLA after isothermal crystallization.

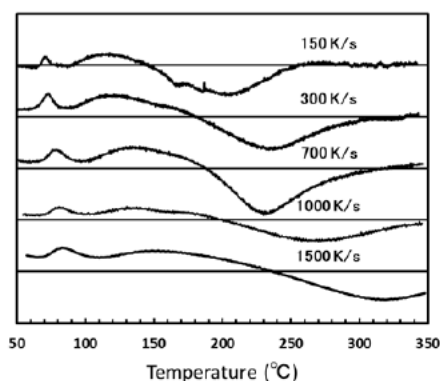


Fig.2 Crystallization and melting behavior of oriented amorphous PLLA fiber prepared at 3 km/min.

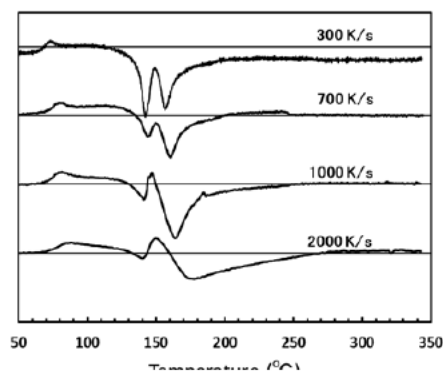


Fig.3 Crystallization and melting behavior of highly oriented and crystallized PLLA fiber prepared at 6 km/min.

Crystallization and melting behavior under high-speed heating process of high-speed melt spun Poly(L-lactic acid) fibers, Yuki FUKUDA, Wataru TAKARADA, and Takeshi KIKUTANI: School of Materials and Chemical Technology, Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S8-32, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan, Tel: 03-5734-2468, Fax: 03-5734-2876, E-mail: kikutani.t.aa@m.titech.ac.jp