

周期的マイクロネッキングを持つポリエステル単繊維

岐阜大学工学部機能材料工学科 武野明義・尾関孝充・三輪 實・横井輝之

Periodic Micro-necking of Polyester Filament

Akiyoshi Takeno, Takamitsu Ozeki, Minoru Miwa, and Teruyuki Yokoi

Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1, Yanagido, Gifu-shi, Gifu 501-1193, Japan

Abstract : Periodic necking of micrometer order were generated in polyethylene terephthalate filaments by the crazing method which used tensile stress together with bending stress. PET filament passed to a bending point at a sharp blade (processing edge) under the constant tension. Cycles of the stress concentration and the relaxation were occurred at a pointed end of the processing edge, automatically. The morphology of periodic necking areas depended on the processing angle of bend at the point of the processing edge and the processing stress. Necked PET filament consisted of the necking length of 39-72 μm and the standard deviation of 2.8-6.9 μm for the processing stress of 27-32 MPa and the processing angle of 120 deg. Ratio of generated necking length per non-necking length was 0.2-1.8 (Processing angle : 136 deg.). Although PET filaments of the draw ratio 1.0 and 2.5 formed the periodic necking, those of the draw ratio 4.8 were drawn without the periodic necking. Almost conventional functional fibers were characteristic fibers in a cross sectional shape except thick and thin yarn, however, these periodic micro-necking PET fibers have specific shape in a fiber axis direction.

(Received 20 December, 2006 ; Accepted 24 March, 2007)

1. 緒 言

クレージング現象は、高分子の初期破壊として知られ、通常の高分子材料では、抑制することが求められる。我々は、クレーズをフィルム中に故意に形成することにより、力学的あるいは光学的に異方性を示すフィルム、気体および液体透過性フィルムなどへ応用し、すでに報告してきた[1, 2]。特に、クレーズ層が周期的かつフィルムの厚さ方向に貫通するフィルムは、正面からは透明だが、斜め方向からは不透明に見える視界制御性を示し、このフィルムを利用した製品が携帯電話用などに上市されている[3]。このクレーズ複合技術を繊維材料に応用することで、従来の繊維断面方向に特徴を持つ機能性繊維に対して、繊維軸方向に異質な繊維が開発できる。しかし、繊維軸方向に高い分子配向性を持つ繊維材料に、繊維軸に対して直角方向のクレーズ層を形成することは、非常に困難である。そこで、延伸倍率の低いポリエステル繊維に、独自のクレージング手法を用いた。その結果、当初予想したクレーズに加えて、周期的にネッキング構造を形成し、繊維直径が変化することがわかった。紡糸やフィルム成形時に生じる形態の不安定現象としては、ドロレゾナンス現象が知られている[4]。一方、ネッキングの不安定現象については、Andrianovaらが、ポリエチレンテ

レフタレート(PET)フィルムについて報告しており、変形時の発熱と周期的ネッキングの自励現象を関係付けている[5]。また、PaculaとFischerは、PET、ポリプロピレン(PP)やナイロンなどを比較し、変形時の分子配向変化に着目している[6]。このような、冷延伸時の不安定ネッキングについては、高廣が、二つのバネの直列モデルを提唱しており、繊維の弾性変形、ネッキングおよび変形時の発熱を詳細に示している[7]。また、熱処理などにより、周期的に繊維直径を変化させた繊維としてシック・アンド・シンヤーンが知られており、赤外線レーザを間欠的に照射した場合には、数ミリメートルの精度で繊維直径に変化を与えることができる[8]。本報告では、前述のクレージング法を発展させ、熱および機械的な振動を外部から加えることなく、マイクロメートルオーダーの周期性を持つネッキングを生じさせたので報告する。

Table 1 Mechanical properties of PET filaments.

Draw ratio	Yield stress /MPa	Breaking strength /MPa	Breaking strain /%	Young's modulus /GPa
1.0	51.5	86.9	718	1.33
2.5	54.7	119	331	2.03
4.8	457	541	29.3	7.87

2. 実験

2.1 試料

フィルムに関しては、環境温度や分子配向などの処理条件の制御および積層フィルム化などの工夫により、ポリフッ化ビニリデン[9]、PP[10]、ポリメタクリル酸メチル[6]、耐衝撃性ポリスチレン[11]およびPET[12, 13]など、広範囲の高分子フィルムにクレーズの複合が可能である。その中から、ここでは、繊維として汎用性が高いPETを用いた。試料繊維は、延伸倍率1.0~4.8倍のものを用意し(提供：岐阜県産業技術センター)、長さ10~12cmの試料片とした。繊維直径は、1.0倍：51 μm 、2.5倍：32 μm 、4.8倍：23 μm であった。用いた3種類のPET繊維の単純引張試験(試験速度：10 mm/min, ゲージ長：20 mm, TOYO BALDWIN TENSILON UTM-4-200)の結果をTable 1に示した。4.8倍延伸の繊維では、破断強度や破断伸びばかりでなく、多くの点で1.0と2.5倍延伸の繊維と異なる。また、示差走査熱量分析(DSC, Rigaku TAS1000)を行い、推定した結晶化度をTable 2に示した。結晶化度は、 χ_c ：結晶化度、 ΔH_m ：試料の融解熱、 ΔH_c ：試料の低温結晶化熱、 ΔH_m^0 ：PETの平衡融解熱(24.1 kJ/mol[14])として、以下の式により求めた。

$$\chi_c = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m^0$$

また、DSC測定時の昇温速度は5°C/minとした。

2.2 クレージング・ネッキング処理

クレーズは、力学的な負荷により、荷重に対して垂直方向に長く成長する場合や、貧溶剤に浸漬することにより分子配向方向に沿って成長する溶剤クレーズなどが知られている。ここでは、独自の力学的クレージング方法を用いた(以下、クレージング処理とする)。

Fig. 1に示したように、クレージング処理は、単純な力学的処理により行った[15]。クレージングは、1)処理刃による局所的な曲げによって生じる応力集中とクレーズの発生、2)クレーズの発生と同時に起こる弾性率の低下に伴う応力解放とクレーズ成長の停止、3)再び応力集中が起こるまでの休止期間、の3段階のプロセスが自動的に繰り返されることを利用する。素材となる高分子の特性、繊維の形状または処理条件(処理応力、処理角度および処理速度)により、生じるクレーズの規則性や形態が決まる。この処理法は、フィルムに対して周期的なクレーズを発生させることに利用するが、素材によっては、先に降伏を起こしネッキングが生じることがある。処理方法は同一のものであるが、この場合は、ネッキング処理

Table 2 Crystallinity of PET filaments.

Draw ratio	Crystallinity / %
1.0	16.7
2.5	30.8
4.8	60.1

ΔH_m^0 : 24.1 kJ/mol

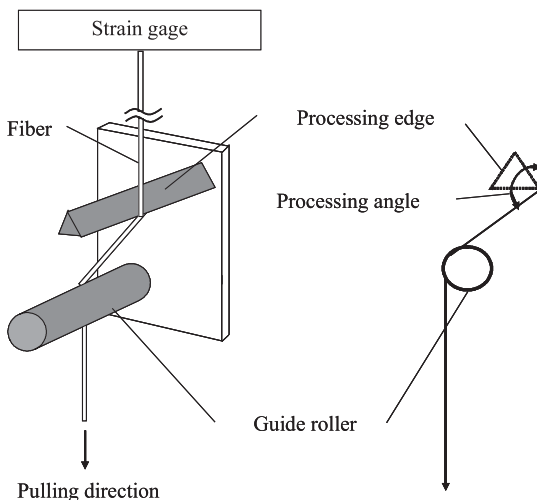


Fig. 1 Schematic diagram of necking-process for PET filament.

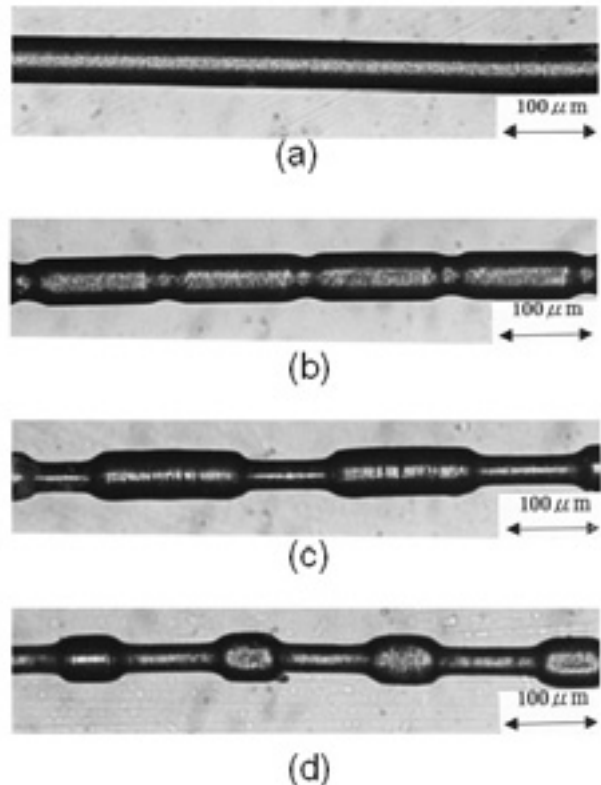


Fig. 2 Optical microphotographs of PET filament and necked PET filaments.

(Processing angle : 136°, Draw ratio 1.0)

(a) : PET filament

(b) : Necking stress 27.8 MPa

(c) : Necking stress 34.2 MPa

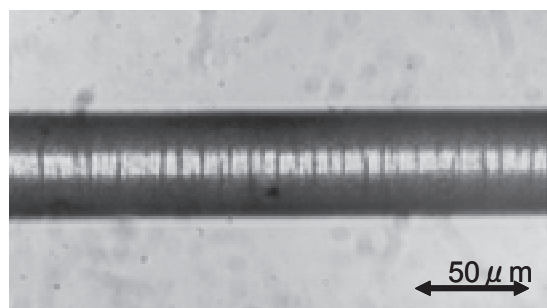
(d) : Necking stress 35.6 MPa

と呼ぶことにする。実際の実験では、図中の処理刃とガイドローラの部分が下方方向に移動する。ここでは、処理刃が繊維上を移動する速度を 10 mm/min, 処理温度は室温とした。また、繊維は単繊維の状態処理し、透過光による光学顕微鏡(Nikon, Measurescope MM-22), 共焦点レーザー顕微鏡(ZEISS, LSM 5 PASCAL), 走査型電子顕微鏡(HITACHI, S-4300)などを用いて観察した。

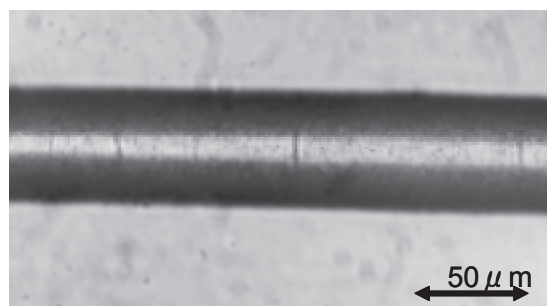
3. 結果と考察

3.1 ネッキングの形態

Fig. 2 に、未延伸の PET 繊維にネッキング処理を行った後の写真を示した。処理応力が 27.8 MPa に達すると繊維に、周期的な直径の変化が現れ、処理応力が増すにつれて、はっきりとネッキングの形態を示した。さらに処理応力が 35.6 MPa に達すると、未変形の領域に比べてネッキングした領域の方が大きな割合を占めた。これ以上、処理応力を高めると、ネッキングの発生は不安定になり、最終的には特定の部位のネッキングが長く成長し、繊維全体が延伸された。このように、ネッキングした領域は、サブミクロンオーダーで繰り返し発生し、処理応力が増すにつれ、ネッキング部分が長くなり、未延伸部分が減少した。Fig. 3 (a) の写真は、繊維にクレーズ層が生じた例である。透過光による光学顕微鏡観察では、クレーズ層は内部のボイドにより入射光が散乱され、繊維軸に



(a)



(b)

Fig. 3 Optical microphotographs of crazed PET filaments.

(Processing angle : 120°, Draw ratio : 1.0)

(a) : Crazing stress 10.5 MPa

(b) : Crazing stress 19.8 MPa

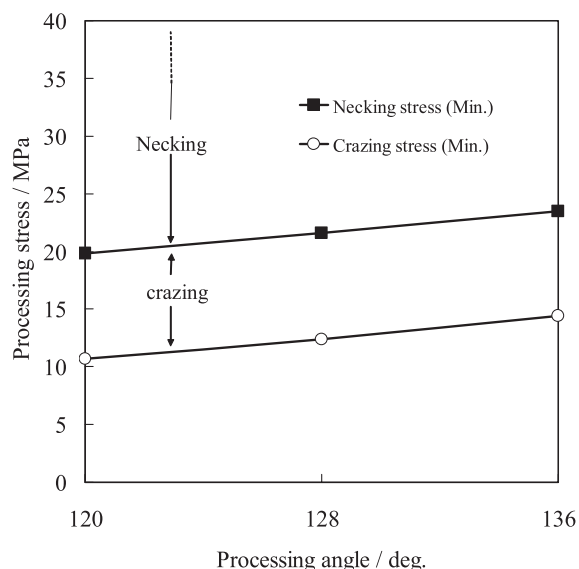


Fig. 4 Minimum processing-stress of necking and crazing (PET, Draw ratio: 1.0).

垂直な方向に生じた黒色の縞として観察できた。繊維断面の光学顕微鏡観察および共焦点レーザー顕微鏡による断面像の観察から、処理条件により、繊維断面方向にクレーズ層が貫通した状態から、貫通には至らない場合があった。また、染色によりクレーズ層のみを染めることができた。透過光による光学顕微鏡観察では、クレーズ層が繊維軸に対して傾きを持つ場合に、投影像を観察することになり、実際より厚く見積もられる。そこで、表面を走査型電子顕微鏡により、観察すると、表面付近で 200~400 nm 程度の幅であることがわかった。Fig. 3 (b) の写真は、クレーズ層が光学顕微鏡で観察できる最小の処理応力を加えた時の写真である。クレーズの発生初期では、広い間隔でクレーズ層が生じ、繊維断面方向に貫通していない。光学顕微鏡写真からクレーズ層が生じる最小の処理応力およびネッキングが生じる最小の処理応力を判定し、Fig. 4 に示した。図のように、特定の処理応力から周期性を持つクレーズが生じ、処理応力が増すと周期的なネッキングに変化した。クレーズが生じた繊維とネッキングが生じた繊維は、処理応力により作り分けることができる。また、処理角度を大きくすることで、クレーズおよびネッキングの発生応力は、若干高くなる傾向にあった。一方、ネッキングの周期性は、処理応力および処理角度により、Fig. 5 に示したように変化した。ここでは、ネッキングを起こしていない領域の長さに対するネッキングを起こした領域の長さの比を示しており、繊維の直径が小さくなり始めた時点でネッキングとした。処理角度 136° の場合では、ネッキング領域の比が 0.2 から 1.8 程度の範囲にわたり、周期的なネッキングが生じた。また、処理角度が大きくなるほどネッキングの割合は減少する傾向にあった。ネッキングの発生は、クレーズの場合と同様に、曲げ部分の外周(刃の接していない側)から始まると考えられ、繊維に加わる最大応力により塑性変

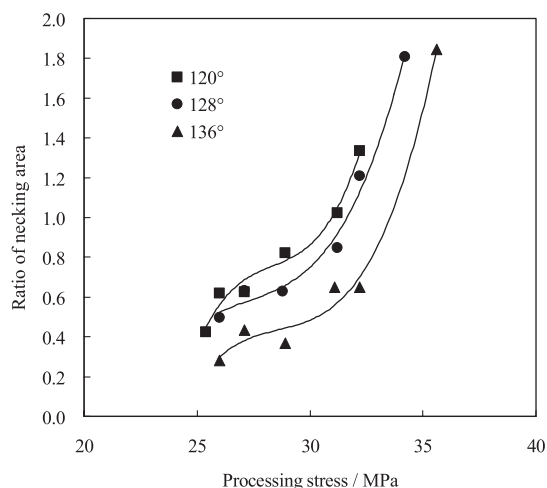


Fig. 5 Morphology of periodic necked PET filaments (Draw ratio : 1.0).

形が起こる。この変形開始の応力は、処理応力に、曲げにより生じる繊維表面の応力を加えた値になる。そのため、処理角度が大きい条件では、曲げによる応力の加算分が小さくなるため、ネッキングまたはクレージングに必要な最小の処理応力が高くなる。また、Fig. 4の2本の直線は、ほぼ平行であることから、この傾きが曲げによる実効的な応力の寄与と考えることができ、実験条件の範囲では、処理角度1°当たり、0.23 MPaの応力が曲げにより加わったと推定できる。この値は、処理応力全体の10%程度に相当するが、実際には繊維断面に対して不均一な応力である。ネッキングは、繊維軸方向の処理応力(降伏応力の約90%)では起こらず、曲げにより残り10%の引張応力相当分が加わることにより、ネッキングが開始する。

3.2 ネッキングの周期性

次に、ネッキングの周期性に着目すると、処理角度が小さくなると、より処理応力が低い段階でネッキングが不安定になる傾向にあった。処理角度120°の条件で処理した繊維を例にとると、処理応力が約27 MPaの条件の時に、ネッキング部分の長さが平均39 μm、標準偏差が2.8 μmであった。しかし、ネッキングが周期性を示す限

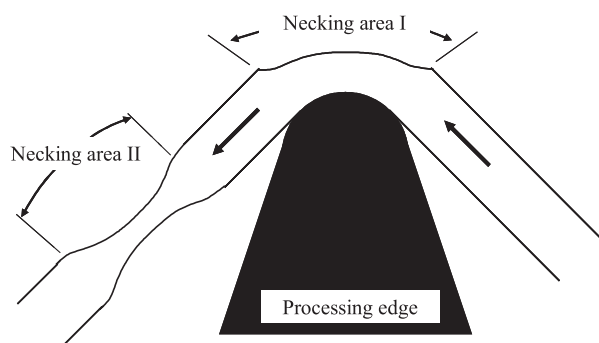


Fig. 6 Schematic diagram of periodic necking process on processing edge.

Table 3 Draw ratio dependence of minimum stress of necking and crazing (PET filaments).

Draw ratio	Crazing /MPa	Necking /MPa
1	10.7	19.5
2.5	14.3	19.5
4.8	-	-

界の条件に近い、処理応力32 MPaでは、ネッキング部分の長さの平均値が72 μm、標準偏差が6.9 μmとなり、若干乱れが大きくなった。比較的安定してネッキングが繰り返されることも、すでに我々のグループが報告しているクレーズの周期的な発生と基本的に同じように考えることができる[2]。Fig. 6は、処理刃先端の繊維の様子を模式的に表した図である。処理刃に沿って繊維が曲げられると、繊維の外周からネッキングが発生する。この時、繊維直径は細くなるため、外周の曲げによる応力は低下し、ネッキングがさらに成長することはない。実際の刃先を光学顕微鏡で観察すると、その曲率半径は50 μm前後であるが、先端が平坦な台形に近い形状の部分もあり、かなり乱れた状態である。曲率に添って直径51 μmの繊維が処理角度120°に曲げられるとすると、図中のネッキング領域Iに相当する外周の長さは、約106 μmと見積もることができる。また、この条件下では、この値が周期的ネッキング領域の長さの限界であると考えられる。次に、繊維の移動に伴い、繊維軸が直線に戻る時、ネッキングを起こしていない側面に処理応力が集中するため、ネッキング領域IIのように通常のネッキングの形態となると考えられる。フィルムの場合の周期的なクレージングに関しては、ステンレスおよび樹脂の処理刃などの材質にほとんど依存せず、摩擦の不安定性によるスリップ・ストップのような現象でもないと考えられる。しかし、ネッキングの周期的な生成の場合は、繊維の直径が変化するため、刃先で生じたネック部分が移動する際に抵抗が生じる。観察から、処理刃先によるネック部分の移動抵抗は、繊維の弾性変形によって吸収されていると考えられる。そのため、ひずみ計に固定されている部分から、処理刃までの繊維長を短くし、弾性変形を抑制すると、ネッキングの周期性は、低応力から不安定になった。この繊維長が数cm以下になると、ネッキングの制御が困難であった。前述の高廣のモデルでは、延伸時に弾性変形を担う繊維長が短くなると、ネッキングの振動周期も短くなる。本実験においても、弾性変形による伸縮の影響を受け易い未変形領域に、繊維長依存性が起こる可能性がある。しかし、今回の処理条件では、その周期に依存性は認められなかった。不安定ネッキングでは、周期的なネッキングを伴いながら、繊維全体が延伸されるが、本実験では、未変形領域の繊維径は、初期繊維径と変わ

りが無い。また、ネッキング領域の最大長が、Fig. 6のネッキング領域Iの最大長に相当する点も、この周期的ネッキングが局所的な延伸の繰返しであることを示している。

3.3 繊維の延伸倍率とネッキング

Table 3に、繊維の延伸倍率と、クレージングおよびネッキングに必要な最小応力を示した。前述したように延伸倍率4.8では、どちらも発生しなかった。ネッキングの発生応力は、1.0および2.5倍延伸した繊維とも、延伸倍率に依存していない。これは、Table 1で示したように、2種類の繊維の降伏応力がほとんど同じであるためである。一方、クレーズの発生応力は延伸倍率が高くなると上昇した。クレーズの発生応力は、高分子鎖の絡み合いに大きく依存することから[16, 17]、同様の効果を持つ微結晶の存在は、クレーズの発生応力を高めることになる。

Table 2の結果から、結晶化度は延伸倍率が高くなるにつれて、急激に高まっていることがわかる。繊維軸方向の単純引張試験の結果に比べ、繊維断面に対して不均一な応力を受けるこの方法では、単純引張試験による変形挙動とは必ずしも一致しない。温度や湿度などの試験環境が同じであっても、処理角度や処理応力などの条件により、ひとつの繊維がクレーズを生じたり、ネッキングを起したりする。

4. 結論

曲げと張力の組み合わせにより、PET単繊維にネッキングを周期的に発生させることができた。マイクロオーダーの周期的なネッキングを持つ繊維を安定に得ることができ、その形態も処理条件によりある程度制御が可能である。現在は、単繊維による実験であることや、繊維が未延伸に近い場合、強度が得られないなどの問題もある。前者については、マルチフィラメントの状態での処理を行うことを検討する必要があり、後者については、処理条件の管理により、より高い延伸倍率の繊維に対しても処理ができるようにする必要がある。これにより、繊維断面方向に特徴的な形態を持つ従来の機能性繊維に比べ、繊維軸方向に異質な繊維が得られる。また、形態的には同様の特徴を持つシック・アンド・シンヤーンに比べて

も、非常に微細な周期構造が得られるため、光学的異方性など優れた機能性や新たな用途展開が期待できる。最後に、使用したPET繊維の調整に関しては、岐阜県産業技術センターに大変お世話になった。ここに感謝する。

文献

1. Y. Tosaki, K. Hirano, M. Miwa, A. Takeno, T. Yokoi, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **29**(5), 2199 (2004).
2. T. Hongu, A. Takeno, et.al, “Nano Fiber Technology is Developing Advanced Industry”, CMC, ISBN4-88231-424-X, p.159 (2004).
3. A. Takeno, M. Yoshimura, M. Miwa and T. Yokoi, *Sen'i Gakkaishi*, **57**(11), 301 (2001).
4. M. Lewin, “Handbook of Fiber Chemistry 3rd Ed.”, CRC Press, ISBN0-8247-2565-4, p170(2006).
5. G. P. Andrianova, A. S. Keckekyan and V. A. Kargin, *J. Polyme. Sci.*, Part A-2, **9**, 1919(1971).
6. T. Pakula and E. W. Fischer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1705(1981).
7. M. Takahiro, *Kobunshi Ronbunshu*, **59**(9), 517(2002).
8. Jpn. Tokkyo Koho S59-157310
9. A. Takeno Y. Furuse and M. Miwa, *Adv. Composites Mater.*, **4**(2), 129 (1994).
10. A. Takeno and M. Miwa, *Converttech*, **361**, 42-45 (2003).
11. A. Takeno, N. Nakagaki and M. Miwa, *Adv. Composites Mater.*, **7**(1), 35 (1998).
12. A. Takeno and M. Miwa, *Kobunshi Kako*, **51**(4), 146-151 (2002).
13. A. Takeno and M. Miwa, *Kougyou Zairyo*, **48**(4), 104 (2000).
14. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook 4th Edition*, Wiley-Interscience, ISBN0-471-16628-6, p.VI/42 (1999).
15. Jpn. Tokkyo, 3156058 (1994).
16. Wu, J. *Polym. Sci., Polym. B. Phys.*, **27**, 723 (1989).
17. F. Noguchi, Y. Iwashige, A. Takeno, M. Miwa and T. Yokoi, *J. Adv. Sci.*, **13**(3), 382 (2001).