

発刊にあたって

高分子物質からなる材料の諸特性は、その製造方法や製造条件に大きく依存する。例えば、フィルムや繊維の製造過程で分子鎖引き伸ばしと、引き伸ばされた分子鎖が特定方向に配向する延伸操作を行うと、それらの特性は大きな異方性を示すようになり、延伸方向の弾性率や強度などの力学的特性は、延伸操作を行わない材料に比較して大幅に増大する。このような延伸による材料の特性変化に関する研究は、高分子材料が誕生して以来長い間続いているがその過程で、研究が加速されるきっかけとなったのは、1970年代前半 A. J. Pennings らが超高分子量ポリエチレンを用いた「表面成長法」により弾性率 100GPa 以上、強度 3GPa 以上を有する高強度・高弾性率繊維の作製に成功したことと、1970年代後半オランダ DSM 社がこの方法を応用したゲル延伸法による高強度・高弾性率ポリエチレン繊維の製造に成功したことであった。それ以来、種々の屈曲性分子鎖からなる高分子物質を用いた延伸による高強度・高弾性率化に関する研究が活発に行われるようになった。しかし、研究室レベルでは限られた高分子物質について、結晶弾性率の 50% 以上を有する高弾性率延伸物が得られるようになったものの、市販されている屈曲性高分子鎖からなる産業用資材の中にそのような高い弾性率を有する延伸物はポリエチレン以外見当たらない。このような状況の中で、高分子材料が活躍している分野の広がりとともに、力学的特性に優れた材料に対するニーズが高くなってきている。この中には先端材料開発を目的とした理論弾性率と理論強度に近い物性すなわち極限物性を有する材料開発も含まれていると思われるが、極限物性以下でもニーズに十分応えることができるものが多数ある可能性がある。

本書の主な目的は、このようなニーズに応える材料開発に携わる技術者に、屈曲鎖からなる高分子の延伸について幅広い基礎知識を持っていただく一助になることである。第一章では、高分子物質の基本的特性と延伸との関係、分子鎖の引き伸ばしと配向に伴う構造発現とその制御、さらには先端材料開発の基礎となる超延伸について概説した。第二章では、主として熔融紡糸法による繊維の製造について、紡糸過程における構造発現とその制御、繊維製造装置におけるプロセスの最適化などを概説した。第三章では、フィルムの製膜と延伸に関する基礎、フィルム延伸過程における構造発現、延伸挙動解析、延伸フィルムの評価技術などについて概説した。このように高分子の基礎から製造装置までを一冊の本としてまとめた例は少ない。さらに、図表を多用し、なるべく数式や化学式を少なくして専門領域に関係なく広い分野の技術者や学生にも内容を理解してもらえるように心掛けた。それゆえ、機械、電気、医療、エネルギー、環境など広い領域の技術者にもお役に立てるならば幸甚である。

2020年11月

執筆者を代表して 伊藤 眞義

執筆者一覧（敬称略）

伊藤 眞義	東京理科大学 名誉教授
新田 晃平	金沢大学理工研究域 教授
攪上 将規	群馬大学大学院理工学府分子科学部門 助教
上原 宏樹	群馬大学大学院理工学府分子科学部門 教授
鞠谷 雄士	東京工業大学 物質理工学院 特任教授
中田 賢一	中田西日本繊維技術士事務所 代表（旧所属 帝人株式会社、TMT マシナリー株式会社）
宝田 亘	東京工業大学 物質理工学院 材料系 助教
橋本 祥典	株式会社東洋精機製作所 技術部メカニカル設計課 一般職
伊藤 浩志	山形大学 工学部／大学院有機材料システム研究科 教授
田村 耕平	日本分光株式会社 光分析ソリューション部 ソリューション技術課 係長

SAMPLE

目次

はじめに …………… *i*
執筆者一覧 …………… *ii*

第1章 分子鎖の延伸・配向メカニズムと構造制御 …………… 1

第1節 | 高分子物質の特徴 …………… 1

(伊藤 眞義)

1. 一次構造と分子鎖長 …………… 1
2. 分子鎖の形状 (二次構造) …………… 3
3. 高次構造 …………… 4
4. 高分子物質の諸性質 …………… 6

第2節 | 分子鎖の引き伸ばしと配向に伴う構造と物性の発現 …………… 15

(伊藤 眞義)

1. 分子鎖の引き伸ばしと配向 …………… 15
2. 分子鎖の引き伸ばしによる構造発現 …………… 17
3. 分子鎖の引き伸ばしに伴う物性の変化 …………… 20

第3節 | 延伸による構造制御とその固定化 …………… 25

(伊藤 眞義)

1. 配向状態の評価 …………… 25
2. 構造の制御と固定化 …………… 28
3. 延伸の効率 …………… 32

第4節 | 伸長変形による力学的高性能化について …………… 39

(伊藤 眞義)

1. 理論弾性率と理論強度 …………… 39

2. 高弾性率化へのアプローチ …… 40
3. 高強度化へのアプローチ …… 44

第5節 | 結晶性高分子における一軸延伸挙動 …… 49

(新田 晃平)

1. 結晶性高分子の構造と延伸挙動 …… 49
2. 降伏破損挙動 …… 51
3. ネッキング機構 …… 53

第6節 | 超延伸による高性能化 …… 61

(攪上 将規・上原 宏樹)

1. はじめに …… 61
2. 超延伸法 …… 62
 - 2.1 ゲル延伸法 …… 62
 - 2.2 膨潤延伸法 …… 63
 - 2.3 重合パウダー延伸法 …… 63
3. 熔融延伸法 …… 63
 - 3.1 熔融延伸過程における配向結晶化 …… 63
 - 3.2 熔融延伸挙動の支配因子 …… 64
 - 3.3 分子鎖絡み合い特性の評価 …… 66
 - 3.4 熔融超延伸による高性能化 …… 68
 - 3.5 二軸延伸への展開 …… 69
 - 3.6 熔融超延伸による繊維化 …… 70
4. おわりに …… 71

第2章 熔融紡糸・延伸過程における 配向・結晶化制御と繊維構造 …… 75

第1節 | 熔融紡糸挙動の基礎 …… 75

(鞠谷 雄士)

1. はじめに …… 75
2. 熔融成形プロセスの基礎 …… 77

2.1 溶融紡糸過程の基礎方程式 …………… 77

第2節 | 溶融紡糸過程における分子配向と結晶化 …………… 87

(鞠谷 雄士)

1. はじめに …………… 87
2. 溶融紡糸過程における分子配向形成 …………… 87
3. 溶融紡糸過程における結晶化 …………… 88
4. 溶融紡糸における分子配向と結晶化の関係 …………… 90
 - 4.1 配向結晶化機構 …………… 90
 - 4.2 PET 高速紡糸における配向結晶化 …………… 91
 - 4.3 PP 高速紡糸における配向結晶化 …………… 93
5. オンライン計測による溶融紡糸過程における配向結晶化挙動の解析 …………… 94
6. 溶融紡糸における配向結晶化挙動のモデル化 …………… 96
7. おわりに …………… 98

第3節 | 複合溶融紡糸における高次構造形成 …………… 99

(鞠谷 雄士)

1. はじめに …………… 99
2. 複合溶融紡糸における繊維構造形成の典型的な例 …………… 99
3. 複合溶融紡糸における成分間相互作用のメカニズム …………… 100
4. 二種類の高結晶性ポリマーの複合溶融紡糸 …………… 102
5. 分子量の異なる同種ポリマーの複合溶融紡糸 …………… 105
6. 複合溶融紡糸における繊維構造制御の応用例 …………… 107
7. 複合溶融紡糸で形成される特異構造 …………… 108
8. まとめ …………… 110

第4節 | 延伸工程の最適化と合成繊維の開発 …………… 113

(鞠谷 雄士)

1. はじめに …………… 113
2. 延伸工程の基礎 …………… 113
3. 直延によるPA6繊維製造 …………… 115
4. 直延によるPET繊維製造 …………… 118
5. さまざまな延伸プロセス …………… 122

- 5.1 POY-DTYプロセス …… 122
- 5.2 紡糸プロセスに組み込まれた延伸プロセス …… 123
- 5.3 延伸繊維の高強度・高靱性化 …… 123
- 5.4 同時配向形成・結晶化・染色常温プロセス …… 124
- 5.5 シックアンドシン繊維 …… 125
- 5.6 フロードロー …… 126
- 5.7 レーザー加熱延伸 …… 126
- 5.8 高圧下延伸 …… 127
- 6. おわりに …… 127

第5節 合成繊維製造装置における紡糸・延伸プロセスの最適化 …… 129

(中田 賢一)

- 1. 長繊維生産機の基本形 …… 129
 - 1.1 生産の流れ …… 129
- 2. 長繊維生産方式の歴史と最新生産方式 …… 130
 - 2.1 紡糸延伸二段階方式から直接紡糸延伸化へ …… 130
 - 2.2 最新合理化設備 …… 132
- 3. 大容量工場と多品種少量生産、高付加価値化 …… 138
 - 3.1 連重直紡方式 …… 138
 - 3.2 チップ紡方式 …… 138
- 4. 工場での生産 …… 138
 - 4.1 工場管理について …… 138
 - 4.2 品質管理について …… 141

第3章 フィルム延伸の基礎と解析・評価技術 …… 143

第1節 フィルム製膜・延伸の基礎 …… 143

(宝田 亘)

- 1. はじめに …… 143
- 2. フィルムの製造方法 …… 143
 - 2.1 インフレーション法 …… 144
 - 2.2 Tダイ法 …… 145
- 3. 延伸フィルムにおける配向 …… 146

- 3.1 フィルムにおける配向と配向係数 …… 146
- 3.2 フィルムの配向様式 …… 147
- 4. おわりに …… 149

第2節 | フィルム延伸工程における延伸挙動解析 …… 151

(宝田 亘)

- 1. はじめに …… 151
- 2. フィルム延伸工程における分子配向形成 …… 151
 - 2.1 延伸温度の影響 …… 151
 - 2.2 延伸倍率の影響 …… 155
 - 2.3 延伸速度の影響 …… 156
 - 2.4 同方向への多段延伸（延伸間の保持時間）の影響 …… 157
 - 2.5 分子配向形成機構のモデル化 …… 158
 - 2.6 まとめ …… 161
- 3. フィルム延伸工程における結晶化 …… 162
 - 3.1 PETフィルムの延伸工程における結晶化挙動 …… 162
 - 3.2 逐次2軸延伸における結晶化の発生と構造形成 …… 166
- 4. おわりに …… 170

第3節 | フィルム延伸過程における構造発現・評価技術 …… 173

(橋本 祥典、伊藤 浩志)

- 1. はじめに …… 173
- 2. フィルム延伸過程のオンライン位相差計測 …… 174
 - 2.1 延伸過程におけるオンライン位相差測定 …… 174
 - 2.2 位相差と複屈折 …… 175
- 3. 非晶性フィルムの延伸過程 …… 176
 - 3.1 COCフィルムの一軸延伸過程におけるオンライン位相差評価 …… 176
 - 3.2 COCフィルムの応力光学係数と複屈折評価 …… 177
- 4. 結晶性フィルムの延伸過程 …… 178
 - 4.1 UHMWPEフィルムの一軸延伸過程におけるオンライン位相差評価 …… 178
 - 4.2 UHMWPEフィルムの同時二軸延伸 …… 181
- 5. まとめ …… 182

第4節 赤外・ラマン分光法による フィルムの分子配向状態の評価 …… 185

(田村 耕平)

1. はじめに …… 185
2. 赤外 (IR) ・ラマン分光法の概要 …… 185
 - 2.1 赤外 (IR) 分光法の概要¹⁻³⁾ …… 185
 - 2.2 ラマン分光法の概要^{1,2,4)} …… 185
 - 2.3 赤外分光法とラマン分光法の比較^{1,2)} …… 186
3. 赤外分光法の代表的な測定手法と各種アプリケーション …… 186
 - 3.1 測定手法の概説 …… 186
 - 3.2 異物分析 (不良解析) …… 187
 - 3.3 多層フィルムのイメージング …… 188
 - 3.4 配向測定事例 …… 189
4. 顕微ラマン分光法の代表的な測定対象と各種アプリケーション …… 192
 - 4.1 代表的な測定対象 …… 192
 - 4.2 埋没異物分析 …… 192
 - 4.3 結晶化度の評価 …… 193
 - 4.4 配向測定事例 …… 194
5. おわりに …… 195

第1節 高分子物質の特徴

東京理科大学

伊藤 眞義

高分子物質は、化学構造単位であるモノマーを多数化学的に結合（重合）してできた分子鎖の集合体（ポリマー）である。各分子鎖は、(1) モノマー単位の結合様式に依存した種々の構造（一次構造）をとることができ、その長さ（分子鎖長）は重合条件に依存すること、(2) 各分子鎖は結合まわりの内部回転により無数の回転異性体を有するため、さまざまな形態（二次構造、コンフォメーション）をとることが可能であること、(3) 分子鎖の凝集体は、(1) ~ (2) とそれらの均一性に影響を受けた複雑な構造（高次構造）を形成し、凝集体の物性はこの構造に大きく依存する、という特徴を有している。

ここでは、(1) ~ (3) について本題である分子鎖の延伸・配向とそれにより構築される構造とを結び付けて概説する。

1. 一次構造と分子鎖長

(1) 一次構造

同じ化学構造単位のモノマーから合成された分子鎖中において、モノマー間における結合様式の多様性（一次構造の多様性）を考える必要がある。例えば、ビニルモノマーを用いた場合、分子鎖中には幾何異性、異種結合、立体異性などが含まれている可能性がある。このような結合様式は、モノマーの種類や重合法に依存することから、目的とする物性を得るための高分子物質を選定する場合、これらについて考慮する必要がある。

一次構造は、高分子物質の構造と物性を支配する大きな要因となるが、その中でも、結晶化に関しては、本題の構造制御と密接な関係がある。分子鎖を引き伸ばし、特定方向に配列させた状態を安定に保つためにはその状態を固定化する必要がある。固定化は、基本的に分子鎖の運動を凍結することで達成できるが、この凍結をなるべく高温まで維持する方法として結晶相の導入が有効である。ゴム材料は、延伸により分子鎖の引き伸ばしと延伸方向への配向が達成されるが、外力を除くと延伸前の形状に戻る（弾性変形）。これは、変形の可逆性が求められるゴムの特性を得るために延伸時の構造固定がなされなかったからである。

延伸操作を利用して構造が固定化された高分子材料を作製する場合、利用できる高分子物質が結晶性であるかどうかは重要である。

分子鎖が結晶相を形成できるかどうかは、モノマーの化学構造とその結合様式に依存する。高分子物質は結晶性ポリマーと非晶性ポリマーに大別される。例えばポリプロピレン

は、図1に示したように三種類の立体異性体が存在する立体規則性ポリマーである。繰り返し単位中のメチル基の立体配置が分子鎖（主鎖）に沿ってすべて同じであるイソタクチックポリマーと、交互になっているシンジオタクチックポリマー、そして立体配置の規則性が低いアタクチックポリマーである。

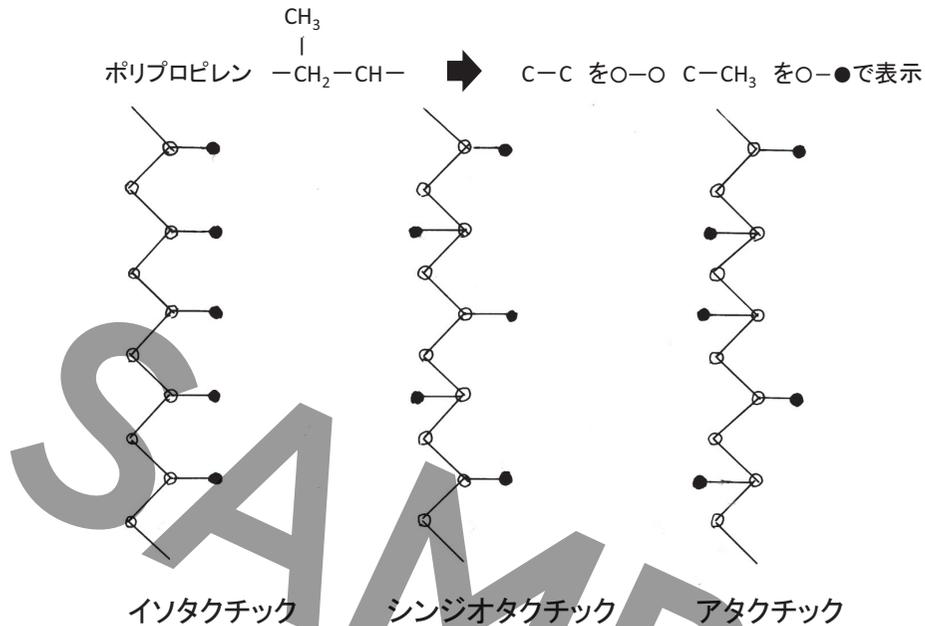


図1 立体規則性の異なる三種類のポリプロピレン

これらの中で、アタクチックポリマーは非晶性であるが、他の二種類は結晶性である。さらに、ポリマー結晶の構造や融点は、両者で異なる^{1,2)}。現在プラスチック製品の原料として主に利用されているのはイソタクチックポリマーである。

(2) 分子鎖長

人工的に合成されたポリマーのほとんどは、重合度が不均一な分子鎖の集合体である。従って分子鎖長は、その平均と分布で記述する必要がある。単一モノマーからなる重合体の場合、各分子鎖の分子量は、(モノマーの分子量) × (重合度) であるからポリマーの分子量としては、重合度の平均として数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w)、分子量分布として分散度 (M_w/M_n) で表現されることが多い。

分子量は、延伸挙動と得られた延伸物の力学物性に大きな影響を与える^{3,4)}。高分子物質は、弾性と粘性両方の性質を有し、分子鎖運動の活発化に伴い、粘性体としての挙動が顕著になる。このような領域では、分子量増加に伴う粘度の上昇が延伸挙動に影響を与えるようになる^{5,6)}。

与えられた延伸条件下において、延伸物の引張り強度は、一般に分子量増加に伴い増加

する。分子量増加に伴い、構造欠陥の一因となる分子鎖末端数が減少することや、延伸物中に発達する構造の連続性が長くなること、分子鎖絡み合い点数増加による延伸効率の向上などが原因と考えられている^{3,7)}。

高分子物質の到達平均分子量は、重合法に依存する。一般に、付加重合法で得られるポリマーの到達平均分子量は重縮合法で得られるポリマーのそれに比較してかなり大きい。従って、付加重合で得られるポリエチレンやポリプロピレンで得られる高分子量の効果をポリエステルやポリアミドに期待することは難しい。

2. 分子鎖の形状(二次構造)

分子鎖(主鎖)中の結合まわりの内部回転に必要なエネルギーは、結合長や結合角を変えるためのエネルギーに比較して非常に小さくゼロに近い。それゆえ、分子鎖の熱運動で結合まわりの回転が発生し、分子鎖は種々の形状(二次構造)をとることができる。これらは回転異性体の関係であり、このときの分子鎖の空間配置を立体配座(コンフォメーション)という。分子鎖の熱運動が活発な場合、分子鎖のコンフォメーションは時間とともに変化するため、回転異性体は無数に存在する。このような高分子を屈曲性高分子と称し、延伸による分子鎖の変形(コンフォメーション変化)ができる高分子物質に該当する。一方、分子鎖が剛直で、コンフォメーション変化が困難な高分子を剛直性高分子と称するが(液晶性高分子など)、本章ではこれを扱わない。

希薄溶液中における屈曲性高分子鎖一本は、図2に示したような糸まり状でほぼ球形に近似できるランダムコイルを形成している。この形状は、時間とともに変化するが、ランダムコイル状態を維持しながらの変化である。溶液中のポリマー濃度が増加するにつれてランダムコイル同士が重なり合うようになるが、この状態は、ポリマーの溶融状態でも変わらない。

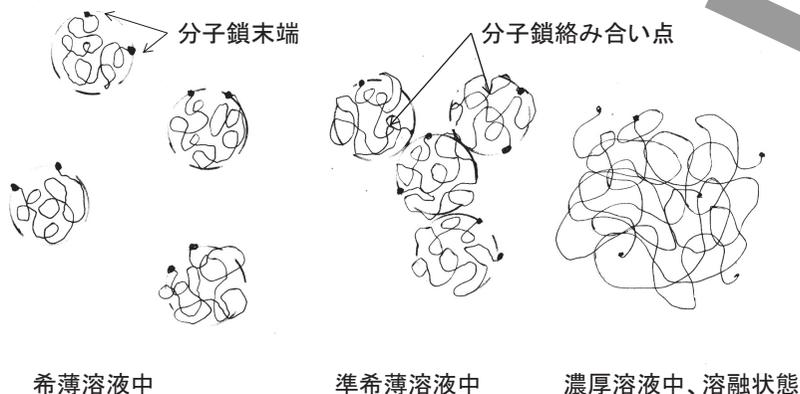


図2 ランダムコイルの状態図