

PVDF 繊維のゲル紡糸時の湿延伸倍率が強度へ及ぼす影響

(信大院)○柳生康朗, 中澤優人, 黒崎明日香(信大 IFES) 後藤康夫(クレハ合繊) 加藤高裕, 増村信之

【緒言】ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 繊維は、優れた耐薬品性、耐候性、機械特性、低吸水性を有し、釣糸、楽器弦などに利用される。PVDF 繊維の市販高強度グレード品は、6.0 cN/dtex (1.1 GPa) の引張強度を有する。これまで当研究室では、強度向上が期待され熔融紡糸が難しい高分子量原料を用い、溶液紡糸 (ゲル紡糸) ・二次延伸によって PVDF 繊維のさらなる高強度化に取り組んできた。その結果、分子量 110 万の PVDF を代表的なイオン液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (BmimCl) に溶解させた溶液から、引張強度が最大 10.2 cN/dtex (1.8 GPa) の高強度繊維を作製することに成功した [1]。この検討において、紡糸時の湿延伸倍率 (WD) は、二次延伸性と繊維強度に大きく関わることが判明し、適性化の結果、WD を 1.5 倍と固定して試験を進めてきた。一方で、二次延伸に適した WD はポリマーの分子量や溶液濃度などによって変化することが予想される。そこで本研究では、ポリマーの分子量および濃度が異なる溶液を用いて、WD の違いが二次延伸性および繊維強度に及ぼす影響を検討した。

【実験】分子量 (M_w) 110 万および 80 万の PVDF を試料として用いた。PVDF を BmimCl 中 120 °C で加熱攪拌溶解することで所定の濃度の紡糸液を調製し、2 °C の水を凝固液に用いた乾湿式紡糸 (ゲル紡糸) にて As-spun 繊維を作製した。紡糸中は延伸倍率 1~2 倍で湿延伸を行い、二次延伸は 165~180 °C の気中加熱中に行った。引張試験や延伸応力などにより WD が物性に及ぼす影響を評価した。

【結果・考察】Fig.1 に M_w 110 万、濃度 6 wt% の紡糸液を WD 1~2 倍で変化させて紡糸し、最大倍率で二次延伸して得た繊維の応力-ひずみ曲線を示す。WD 1 では応力-ひずみ曲線のばらつきが大きく、二次延伸は不均一に行われていることが分かる。WD 1.5~2 に増加すると、応力-ひずみ曲線は安定し、特に WD 1.5 で強度が大きくなった。WD の違いで強度に差が出る理由として、WD 1 では分子配向度やからみ合い密度が非常に低く延伸応力の作用点が少ないため延伸点が固定されず、一方 WD 1.5 以上では湿延伸に伴って配向非晶鎖が増加したため延伸応力が均一に掛かりやすくなったためと考えられる。

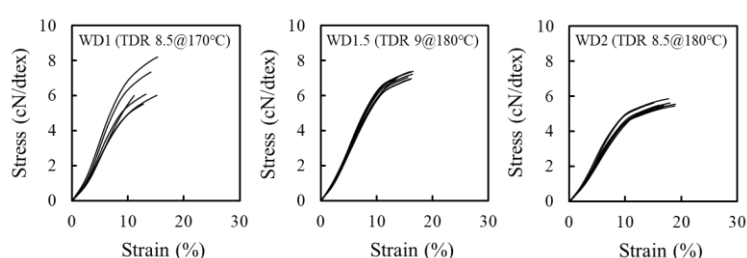


Fig.1 S-S curves of PVDF fibers drawn from as-spun fibers with different wet-draft ratio (TDR: total draw ratio). As-spun fibers were prepared from 6 wt% PVDF (M_w : 1.1×10^6) solution.

Fig.2 に、溶液粘度がより高い M_w 80 万、濃度 17 wt% の紡糸液を WD 1 で紡糸し、最大倍率に二次延伸した繊維の応力-ひずみ曲線を示す。曲線はばらつきが小さく均一性の高い延伸がなされていることが分かる。この溶液から作製された繊維は、従来我々が検討した中で最高強度 (11.9 cN/dtex (2.1 GPa)) であった。また WD を 1.5~2 倍まで上げて、最大二次延伸倍率や強度に大きな差はみられなかった。高強度で且つ WD が力学物性に影響しなかった理由として、 M_w を小さくしたことで溶液を高濃度化することが可能となり、その結果からみ合い点の適度な増加によって二次延伸時において繊維中の各分子鎖にかかる応力の均一性が高くなったためと考えられた。[1] 黒崎ら, 2020 年繊維学会秋季研究発表会予稿集, 3B02.

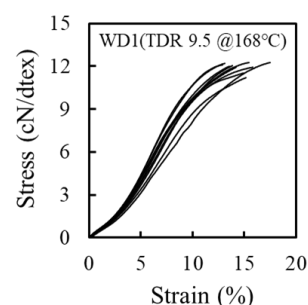


Fig.2 S-S curves of fiber drawn from as-spun fibers with WD of 1. As-spun fibers were spun from 17 wt% PVDF (M_w : 0.80×10^6) solution.