ポリエチレンテレフタレート／微量ポリメチルメタクリレート ブレンドの高速紡糸における繊維構造

帝人株式会社 繊維技術開発部 吉村三枝・庵原耕一・長井宏行
山形大学 工学部 高橋辰宏・小山清人

Fiber Structure in High Speed Melt Spinning of Poly(ethylene terephthalate)/Polymethylmethacrylate

Mie Yoshimura^{*1}, Kouichi Iohara^{*1}, Hiroyuki Nagai^{*1}, Tatsuhiro Takahashi^{*2} and Kiyohito Koyama^{*2}

^{*1}Fiber Research & Development Department, Teijin Limited,
77, Kitayoshida-cho, Matsuyama 791-8530, Japan

^{*2}Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan

Abstract: The effect of a small amount of Polymethylmethacrylate (PMMA) additive on the fiber structure formation of poly(ethylene terephthalate) (PET) has been studied by means of birefringence, tensile properties, wide-angle-X-ray scattering, and DSC profiles. The investigations have been carried out under various spinning speeds (1000-5000m/min) and temperatures (275-295°C). A small amount of PMMA, which is immiscible with PET, suppressed the structure formation of PET at spinning speeds higher than 3000m/min, in that the birefringence and the melting point became lower and the wide angle X-ray scattering pattern was not clear compared with those of pure PET. Higher spinning temperature led to higher tenacity, the smaller elongation at break, and higher birefringence in PET/PMMA blend fiber. These tendencies were quite opposite to those in pure PET. To understand the cause of the suppression of structure formation of PET and the opposite tendencies with respect to the increase in spinning temperature by the presence of a small amount of PMMA, the melt viscosity of PET/PMMA blend, the deformation of PMMA particles after spinning were examined. Also the effect of solidification temperature of blend polymer on the orientation was investigated by using some PMMAs having different T_g s. These results suggested that PMMA does not work as plasticizer, and that the dispersed PMMA particles at higher spinning temperature had larger aspect ratio (L/D) compared with those of spun at low temperature. The molecular orientation decreased with increasing T_g (80-116°C) of PMMA. Taking these facts into consideration, the major cause for the less oriented PET(T_g =65°C) structure was considered that the formation of PET fiber structure should be finished before the solidification of PMMA due to its higher solidification temperature compared with those of PET itself, and the elongation flow of PET on the spinning line was restricted by the PMMA which deformed in parallel with PET.

(Received 16 September, 2001; Accepted 18 February, 2002)

1. 緒 言

ポリエステルは既に古い歴史があり、極めて多くの研究がなされてきた。それらの中で、いわゆる異種ポリマーのブレンド・コンジュゲートなどのポリエステルを含む複合系に関する研究についても枚挙にいとまがない[1-3]。この中でポリエステルに特定構造のポリオレフィンを含く少量添加混合した系についての報告がある[4-7]。添加剤の混合により、全く同一の紡糸条件にて紡糸するにも関わらず、巻き取られた糸の分子配向が大幅に

小さくなり、糸の残留伸度が増加することが報告されている。

しかし、従来の報告[4-7]では、糸の残留伸度以外に関する様々な角度からの分子配向の評価や種々の因子が及ぼす効果について系統的な検討があまり報告されていない。また何故そのような現象が起こるかについては明確ではない。

一方、ポリエステルのみの高速紡糸について分子配向に関する多くの報告がある[8-10]。分子の配向、残留伸度は紡糸の引取り速度に大きく支配され、分子配向を伴う繊維

構造発現機構が報告されている。にもかかわらず、ポリエステルにポリマーを極く少量添加混合した系に関する繊維構造発現機構については、全く知られていない。

我々は、近年ポリエチレンテレフタレート（PET）を主体とする複合系の繊維構造形成に関して系統的に研究を行っており、本報告では、ポリエチレンテレフタレート（PET）／微量ポリメチルメタクリレート（PMMA）ブレンドを用いてその繊維構造発現に関する実験を行った。微量 PMMA が、PET の分子配向にどのような影響をおよぼすかについて、複屈折、残留伸度、広角 X 線散乱、DSC による熱特性から評価検討した。具体的には、紡糸速度（1000-5000m/min）や紡糸温度（275-295℃）を変化させたときの繊維構造変化を PET 単独で紡糸した場合と比較し、その差異が生じる原因について簡単に考察する。

2. 実験

2.1 試料

ポリエチレンテレフタレート（以下 PET）ポリマーは、固有粘度 0.64（帝人（株）製）を使用した。また PET に添加混合するポリマーとしてメチルメタクリレート（PMMA）を主成分とするポリメチルメタクリレート系ポリマー（以下 PMMA）を用いた。メルトフローインデックスおよび熱変形温度を付して、表 1 に示す。

2.2 ブレンドおよび紡糸条件

ブレンドポリマーの紡糸に際しては、各々個別に乾燥した PET と PMMA をチップブレンドして、ホッパーに投入し、L/D=25 の単軸フルフライントスクリーにて熔融混練し、そのブレンドポリマーをフィルターおよび口金の設置されている紡糸パック内へとギアポンプで計量しながら導入し、表 2 に示す紡糸条件にて、巻取糸を得た。

2.3 測定

2.3.1 引張破断強度・破断伸度

巻取糸を試長 100mm で東洋ボールドウィン社製引張試験機テンシロン RTM-100 にセットし、200mm/min の引張速度で破断強度（以下強度）・破断伸度（以下伸度）を測定した。

2.3.2 広角 X 線散乱

紡糸した繊維を平行に引き揃えて厚さ 1mm の平板上試料を作製し、理学電機社製 X 線回折装置（RAD-ⅢA）を使用し、Ni フィルタで単色化した CuK α 線を線源として用いて、平板カメラにて広角 X 線散乱像を撮影した。

2.3.3 複屈折

オリンパス光学工業社製偏光顕微鏡を用いて、波長フィルターの使用により 589nm の単色光を光源として、セナルモ法により測定した。

2.3.4 DSC 測定

示差走査型熱分析装置（DSC）（理学電機社製 TS-200）を用い、粉末状に裁断した繊維試料の熱分析を窒素気流下、昇温・降温速度 10℃/min で行い、PET の結晶化ピーク温

度・融点を測定した。

2.3.5 繊維表面 PMMA 分散粒子の粒径および繊維軸長さ

巻取糸をトルエン中に室温で 2 日間浸漬し、繊維表面層に存在する PMMA を溶出させた後、走査型電子顕微鏡（SEM）により撮影した。溶出痕の繊維軸直角方向（短軸）の長さを粒径 D、繊維軸方向を長さ L として溶出痕毎に、合計 50 組のデータを測定し、L/D を算出した。

2.3.6 熔融粘度

L/D=25 の短軸フルフライントスクリーにて熔融混練して作製した PMMA ブレンドポリマーチップおよび同様の熱履歴を与えるために単独で混練作製した PET ポリマーチップを 160℃×5 時間乾燥後、島津製作所製フローテスターにて熔融粘度を測定した。

Table 1 Polymer properties

Polymer	HDT(℃)*1	MI(g/10min)*2
PMMA-1	80	14
PMMA-2	100	2.1
PMMA-3	104	1.5
PMMA-4	107	2.0
PMMA-5	110	4.0
PMMA-6	116	1.0
PET	65	- (IV=0.64)

*1) Heat Distortion Temperature, ASTM D648, maximum fiber stress 1.82MPa, *2)ASTM D1238, 230℃-0.37MPa.

Table 2 Spinning Condition

Spinning temperature	℃	275,285,295
Nozzle L/D	mm / mm	0.6 / 0.3
Number of nozzles	-	36
Mass flow rate per nozzle	g/min	2.08, 1.67
Spinning speed	m/min	1000-5000

3. 結果と考察

3.1 種々の紡糸速度下でのブレンドポリマーの繊維構造

3.1.1 配向度

微量 PMMA が分子配向に及ぼす影響について、まず、種々の紡糸速度で得られた糸の複屈折を比較検討した。PET と 2wt%PMMA (3.3.2 までは PMMA は表 1 の PMMA-2 を全て使用した)／PET ブレンドの紡糸速度 1000～5000m/min で紡糸して得られた各巻取糸の強度と伸度および複屈折の比較を表 3 に示す。2000m/min 以下の低速領域では両ポリマーの繊維物性・分子配向の差は比較的小さい。しかし、図 1 に示すように 3000m/min 以上の高速領域になると、速度の増加とともにブレンドポリマーから得られる巻取糸は、PET ポリマーから得られる巻取糸に比べて、強度が低下し、伸度が増加する傾向がみられた。

Table 3 Dependence of spinning speed on fiber properties of PET and 2wt%PMMA-2/PET.

a) PET			
Spinning speed m/min	Tenacity cN/dtex	Elongation %	Birefringence -
1000	1.22	430	0.0106
2000	1.87	250	0.0245
3000	2.50	152	0.0479
4000	2.95	104	0.0652
5000	3.68	58.5	0.1080

b) 2wt%PMMA-2/PET			
Spinning speed m/min	Tenacity cN/dtex	Elongation %	Birefringence -
1000	1.29	442	0.0098
2000	1.81	281	0.0224
3000	2.13	220	0.0294
4000	2.30	159	0.0473
5000	2.82	85.3	0.0812

Fig.1 Birefringence of PET and 2wt%PMMA-2/PET fiber taken-up at 1000-5000m/min. Spinning temperature 285°C, Mass flow rate per nozzle 2.08g/min.

3.1.2 強度・伸度特性

次に、微量 PMMA が分子配向に及ぼす影響について、糸の応力-ひずみ曲線を比較検討した。両ポリマーの各紡糸速度で得られた糸の応力-ひずみ曲線の比較を図 2 に示す。ブレンドポリマーについては、応力一定で延伸可能な自然延伸倍率が大きく、分子配向が抑制されていることが分かる。

3.1.3 X線構造解析

さらに、微量 PMMA が分子配向に及ぼす影響について、X線構造解析から検討した。図 3 に、PET とブレンドポリマーの各紡糸速度で得られた繊維の広角 X 線散乱像を比較して示す。

Fig.2 Stress-strain curves of a)PET and b) 2wt%PMMA-2/PET fibers taken-up at 1000-5000m/min.

Fig.3 Wide-angle X-ray scattering patterns of a)PET and b)2wt% PMMA-2/PET fiber taken-up at 2000-5000m/min.

PET の広角 X 線散乱像では、PET の結晶反射は 4000m/min から現れはじめ、5000m/min では明瞭な結晶反射を示している。一方、ブレンドポリマーでは、4000m/min 以下の紡糸速度では非晶ハローを示し、5000m/min になってから PET の結晶反射が現れ始め、PET に比べて、配向結晶化が抑制されていることをここでも示している。

3.1.4 DSC

図 4 には、PET とブレンドポリマーから得られた巻取糸の DSC 測定結果を示す。ここで、80~120℃付近の吸熱ピークは、PET の低温結晶化、260℃付近の吸熱ピークは PET の結晶融解に対応している。紡糸速度の高速化に伴い、PET の低温結晶化温度（以下 Tci）は低温側へシフトし、4000m/min 以上ではごくわずかなピークしか観測されない。一方、ブレンドポリマーにおいても紡糸速度の増加に伴い、低温側にシフトしているが、5000m/min でも明瞭な PET の Tci ピークが観測された。一般に Tci の低下は PET 分子の高配向化に対応し、Tci の消失は紡糸過程に PET 分子が配向結晶化することと対応することが知られている[11]。PET に比べて、ブレンドポリマーに関する Tci の紡糸速度の増加に伴う低下が小さく、高速紡糸速度まで結晶化が抑制されることは、マトリックスである PET の配向と配向結晶化が抑制されたことを反映していると考えられる。

また、210~220℃付近に現れる発熱ピークは、融解後の降温過程で観測される結晶化に対応するが、その結晶化温度（以下 Tcd）は、PET およびブレンドポリマーともに紡糸速度に依存しない。さらに、PET とブレンドポリマーの Tcd はほぼ同じ温度を示すことから、ブレンドについて PET に比べてポリマーの分子量および PET と PMMA のなんらかの化学反応を示唆する一次構造の変化が生じた結果、ブレンドポリマーの繊維構造に変化がもたらされたものではないことを示す。

以上、分子配向を表す複屈折、強度・伸度、広角 X 線散乱像、DSC 熱分析の結果は、基本的に全て微量 PMMA により PET の分子配向および配向結晶化が抑制された測定結果を示している。

3.2 種々の紡糸温度下でのブレンドポリマーの繊維構造

ここでは、紡糸ノズルから吐出されるときポリマーの温度を変化させ（紡糸速度は 4500m/min に固定）、得られる糸の構造を PET とブレンドポリマーについて、比較検討した。微量 PMMA により、異なる紡糸温度下で、分子配向がどのように影響されるかを、強度、伸度、複屈折の観点から調べた。ポリマーの温度は 275、285、295℃とした。図 5 (a) には強度、(b) には伸度、(c) には複屈折の比較を示す。各縦軸の絶対値は異なるが、最大最小の値の差は各々の比較で同じである。図 5 より、ブレンドポリマーは、PET に比較して、強度は低く、伸度は大きく、複屈折は小さいことが分かる。これより、微量 PMMA により、PET の分子配向の抑制が温度に関わらず、起こっているものと考えられる。

さらに、図 5 の興味深い点として、ブレンドの場合、紡糸温度の上昇に伴う、強度の増加・伸度の低下・複屈折の増加を指摘する。これらは、PMMA をブレンドしない PET ポリマーの場合と反対の結果である。

通常、PET ポリマーの場合の紡糸温度上昇による分子配向低下は、吐出時の粘度の低下による紡糸線全体に渡る変形に対する抵抗の低下と考えられ、その中で固化点での応力についても低下する事によって説明される [12-14]。

PMMA をブレンドすることによって、何故配向の抑制効果が生じるのか、また何故紡糸温度依存性が通常と逆の傾向になるのかについては、今後の検討に委ねる所が大である。

本報においては、ブレンドポリマーの熔融粘度の変化、PMMA 粒子形状の変化、PMMA ガラス転移温度との関係から、分子配向低下の原因について、極めて簡単に考察する。

Fig. 4 DSC thermograms for a)PET and b)2wt%PMMA-2/PET fibers taken-up at 1000, 3000 and 5000m/min. Tci, Cold crystallization temperature; Tm, Melting temperature; Td, Crystallization temperature on cooling.

Fig. 5 Effect of spinning temperature on tenacity, elongation and birefringence of a) PET and b) 2wt% PMMA-2/PET fibers taken-up at 4500m/min.

3.3 分子配向低下の原因の検討

3.3.1 粘度変化

PET ポリマーの紡糸では、分子量の低下または可塑剤による減粘効果がおこることで、全体として分子配向が抑制されることが知られている。そこで、微量 PMMA により PET で知られているこのような粘度低下機構が起こっているのかどうかを検証するために、PET とブレンドポリマーの各紡糸温度に対応する熔融粘度 η を測定した。それらの結果を図 6 に示す。PET とブレンドポリマーの熔融粘度および温度依存性はほぼ同じであった。つまり、温度の上昇に伴って、またせん断速度の増加に伴って熔融粘度は低下し、両ポリマーは同等の熔融粘度を示した。これらより、PMMA の添加が PET の熔融粘度を低下させるという減粘剤作用をもたないことは明確である。したがって、ブレンドポリマ

Fig.6 Comparison of melt viscosity of PET and 2wt%PMMA-2/PET at various polymer temperatures.

ーで発現する現象は、PET で一般的に知られている、減粘効果による紡糸応力の低下に起因する分子配向の低下であるとする機構では説明できない。また、ブレンドの温度を下げることにより、減粘効果が発現するという結果も得られなかった。

すなわち、ノズル吐出以前の PET とブレンドポリマーの流動挙動はほぼ同じであると考えられる。そこで分子配向低下の原因は、ノズル吐出後の紡糸プロセスにおいて、PMMA の存在が PET の冷却・固化・伸長に何らかの影響を与えているためと考えられる。

3.3.2 PMMA の分散状態

種々の紡糸速度および紡糸温度で紡糸した後の繊維中の微量 PMMA の分散および変形について電子顕微鏡観察を行った。1000~5000m/min の巻取糸の繊維断面および繊維表面の PMMA 分散状態を図 7 に示す。紡糸速度の増加に伴って、PMMA が繊維軸方向に引き伸ばされている様子が観察される。繊維表面の PMMA の L/D は、1000~5000m/min の各紡糸速度について、2.15, 2.5, 10.3, 15.9, 19.5 であり、3000m/min 以上で大きく引き伸ばされている。

次に、前節の 3 つの紡糸温度条件にて、4500m/min で巻き取った糸について、その繊維表面の分散状態について同様に観察した。繊維表面の SEM 写真を図 8 に示す。ブレンドポリマーがどのような伸長過程を受けたかについて、繊維表面の写真から、PMMA の粒径 (D) および繊維軸方向の長さ (L) を測定し、アスペクト比 (L/D) を求めた。繊維軸方向の長さについては、楕円状のものはその長軸を繊維軸方向の長さとして測定し、表 4 に示した。

以上の結果は、定性的ではあるが、PET 相の配向度が高い程、PMMA 相の L/D が高くなる事、言い換えれば、ミクロな PET 分子鎖の配向増加は、マクロな PMMA 粒子の伸

a) Cross section

b) Fiber surface

1000m/min

2000m/min

3000m/min

4000m/min

5000m/min

Fig.7 PMMA particles in 2wt%PMMA-2/PET fiber taken-up at 1000-5000m/min. a)Cross section, b) Fiber surface.

Spinning temperature

275°C

285°C

295°C

Fig.8 Effect of spinning temperature on deformation of PMMA particles in the surface of 2wt%PMMA-2/PET fiber taken-up at 4500m/min.

長変形に並行して進んでいることを示唆する。勿論、これらは巻取糸を解析しての結果であり、正確には紡糸線のどの部位で各々が進行するのか、またPMMA自体の分子配向の変化はどのように変化するのか等、確認の必要はある。しかしいずれにせよ、PET相およびPMMA相はいずれも紡糸応力の下でマクロおよびミクロに変形しており、例えば、無機化合物の変形しない粒子によってPETが可塑化されることによりその配向度の低下をもたらすという機構や考え方には合致しない。

3.3.3 PMMA ガラス転移温度の効果

表1に示したガラス転移温度の異なるPMMAを2wt%ブレンドして、4500m/minにて巻き取った糸の伸度を図9に示す。同図から、ブレンドしたPMMAのガラス転移温度が高

Table 4 PMMA particles in the surface of 2wt%PMMA-2/PET fibers taken-up at 4500m/min.

Spinning temperature °C	Length μm	Diameter μm	L/D —
275	0.894	0.201	4.45
285	1.34	0.198	6.77
295	1.87	0.219	8.54

Fig.9 Elongation of 2wt%PMMA/PET taken-up at 4500m/min against heat distortion temperature of PMMA. Elongation of pure PET taken-up at 4500m/min against heat distortion temperature of PET.

い程、すなわちPMMAの固化がより高温で発現するほど、伸度が高く、PET分子鎖の配向抑制が大きいことが分かる。

前節3.3.2において、PET分子の配向変化は、PMMAのマクロな伸長変形と並行して発現している事を述べた。この事とPMMAの固化温度がPET分子の配向性に大きく影響する事を考えれば、PETとPMMAの各々の形状および構造変化は独立して進行する訳ではなく、両者の界面を介して、相

互に強く拘束されている事を想像させる。おそらくは、PET 相の変形、構造発現は PMMA の変形に支配され、PMMA が固化し、それ以上の変形ができなくなった時、PET もまた構造形成を停止せざるを得ないのではないかと考える。すなわち、PET は、本来の固化温度よりも高い温度で分子配向の変形を凍結されるため、分子配向の低下がもたらされるのではないかと考えている。

以上については、実際の紡糸線の細化過程を観測する事により、あるいはブレンドのモデルとして微量の PMMA を芯成分として有する芯鞘型断面コンジュゲート繊維を構造解析することによって更に明確になる。これらについては、別の角度から今後議論する予定である。

4. 結 論

PET に微量の PMMA をブレンドした複合系ポリマーの高速紡糸における分子配向および配向結晶化抑制の機構について、以下にまとめる。

- 1) 2wt%の PMMA を PET に添加することにより、PET の分子配向は抑制される。これらを種々の紡糸速度・紡糸温度で複屈折、広角 X 線散乱像、強度、伸度、DSC 測定から確認した。特に、3000m/min 付近以上の高速紡糸領域および紡糸温度の低い時に、PET の配向および配向結晶化抑制の程度が大きい。
- 2) ブレンドポリマーの熔融粘度測定から、本現象が PMMA による減粘効果ではないことを確認したが、ブレンドポリマーが口金より吐出される以前ではなく、紡糸線上の固化・伸長プロセスに微量の PMMA が影響をおよぼしているためと考えられる。
- 3) 紡糸速度、紡糸温度を変えて PMMA の分散状態を観察した結果、PET の配向度が大きい場合には、PMMA も引き伸ばされて、その L/D が大きい。
- 4) ブレンドする PMMA は、ガラス転移温度が高いほ

ど PET の分子配向抑制効果が高い。このことから、PET は、パラレルに変形伸長する PMMA によって拘束を受け、PMMA が固化し変形を停止する時、PET も構造形成を停止すると考えた。

文 献

1. T. Kikutani, S. Arikawa, A. Takaku, and N. Okui, *Sen-i Gakkaishi*, **51**, 408 (1995).
2. J. Shimizu, N. Okui, T. Yamamoto, M. Ishii and A. Takaku, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, 43 (1982).
3. H. Urabe, H. Ito, T. Kikutani, *Fiber Preprints*, Japan, **56**, 35(2001).
4. K. Iohara, M. Matsui, EP0047464B, January 23, 1985. Teijin Limited.
5. B. Bohringer, D. Schilo, EP0631638B, February 28, 1996. AKZO Novel N.V.
6. J. Cziollek, K. Dorn, W. Janas, P. Kempf, A. Klein, H. Schumann, H. Schwind, U. Thiele and D. Wandel, US 5962131A, October 5, 1999. Zimmer AG.
7. M. Yoshimura, T. Kuroda, US 6136435, October 24, 2000. Teijin Limited.
8. S. Ishizaki, K. Iohara, and K. Fujimoto, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, P-234 (1989).
9. K. Fujimoto, K. Iohara, S. Owaki, and Y. Murase, *Sen-i Gakkaishi*, **44**, 171 (1988).
10. M. Matsui, *Fiber Preprints*, Japan, 1981.
11. K. Fujimoto, K. Iohara, S. Owaki, and Y. Murase, *Sen-i Gakkaishi*, **44**, 53 (1988).
12. J. Shimizu, K. Toriumi, and K. Tamai, *Sen-i Gakkaishi*, **33**, T-208 (1976).
13. I. Hamana, et al, *Melliand Textile Berichte*, **50**, 382 (1969).
14. H. Yasuda, H. Sugiyama, and H. Yanagawa, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, T-370 (1979).