紡 糸 工 学

Spinning Technology

松 井 亨 景

1. 初めに

化学繊維の歴史は、1885年 Chardonnet が開発したセルロース繊維の湿式紡糸に始まり、次いで熔融紡糸によるポリエステル繊維やポリアミド繊維、乾式・湿式紡糸によるアクリル繊維など主要な3大化学繊維が開発された。近年は、新規な乾湿式紡糸や液晶紡糸法などが種々開発された結果、現在の製糸技術は極めて高度化し、繊維の基本性能や機能もまた著しく向上した。これらの技術開発は、多岐に亘るが、半世紀に見られた顕著な特徴は、性能や機能並びに生産性などの極限の追求であったと思われる。この結果として、強さの極限を追求する超高強度・超高弾性率繊維および、細さの極限を追求する超極細繊維、速さの極限を追求する超高速紡糸など種々の革新技術が生まれたが、これらの発展の理論武装の役割を務めてきたのが紡糸工学と言える。

2. 黎明期の紡糸工学(1960s)

初期の化学繊維セルロースの製法は、経験とノウハウの蓄積による芸術的ともいえる製糸技術で、これらの数式的な表現などはあまり試みられなかった。しかし、1938~1942年、Carothers によるナイロンおよびポリエステルの発明以降は熔融紡糸が主流となり、これらの糸条形成が学問の対象として積極的に取扱われ始めた。当時の紡糸速度(紡速)は1000m/分台であったが、それでも、ポリマーが熔融状態から固体へと時々刻々その性質を変えてゆく複雑さと、糸条形成過程にある微細なポリマー流を任意の着目点でその性状を測定する観測技術上の課題があった。

紡糸工学の草分けとして知られる Ziabicki¹⁻³⁾は、糸条形成と分子配向の過程を数式で記述し、整然とした理論体系を構築した。加瀬・松尾^{4,5)}はこれをさらに発展させ、ポリマーの伸張粘度および糸条と空気の伝熱の具体的な経験式

を導入した。これにより、ポリプロピレンおよび変成ポリエステルについて、糸条の細化変形や冷却過程を測定するだけでなく、与えられた紡糸条件から糸条形成過程を予測(シミュレーション)することが可能になった。ついで、浜名ら⁶⁾はポリエチレンテレフタレート(PET)と6ナイロン(NY6)の細化変形や冷却過程に加えて、複屈折率(Δn)のオンライン測定により応力と分子配向の関連を明らかにした。代表的なPETにシミュレーション結果を図1に示す。

PETの糸条形成と紡糸シミュレーション

図1 PETの糸条形成過程の測定をシミュレーション⁶⁾

3. 熔融紡糸理論の発展から高速紡糸へ(1970s)

1970年代には紡速4000m/分台まで捲取機の技術が進歩し、新しい紡糸技術が出現した。図3に示すように、従来別工程であった紡糸と延伸が直結した紡糸直延伸やPOYと呼ばれる紡速3000~4000m/分の中間配向糸から Draw Texturing 技術(DTY: 延伸仮撚)により加工系の合理的生産が可能になった。現在もPET長繊維の主流はPOYの生産である。

この時代から紡糸超高速化への関心は更に高くなり、高速紡糸によるワンステップヤーン(One Step Yarn: OSY)への期待が膨らんだ。既に1971年には、上田・金綱⁷⁾のナイロンに関する9800m/分の紡糸引取りの実験例があるが、1970年代末にはPETについて紡糸速度と基本繊維物性に関する報告がなされている⁸⁾。

しかし、本格的な超高速紡糸の研究・開発は1980年代に引き継がれた。

このような繊維産業の発展と共に紡糸工学も発展した。まず、紡速の上昇に伴い空気抵抗の糸条形成過程に及ぼす

MICHIKAGE MATSUI
広島大学地域共同研究センター教授 工学博士
〒739-0046 東広島市鏡山三丁目 10-31
Tel: 0824-21-3645 Fax: 0824-21-3639
E-mail: mmatsui@hiroshima-u.ac.jp
専門 高分子・繊維成形加工、高性能・高機能高分子・繊維
趣味 クラシックギター、囲碁、渓流釣り

PET長繊維の紡糸延伸技術の進歩

図2 紡速上昇による紡糸延伸技術の進歩

影響が重要視され、広い紡速領域に適用可能な空気抵抗の定式化がなされ^{9,10)}、紡糸シミュレーションにも組み込まれるようになった。また、伸張粘度を統合的に理解するため粘弾性を組み入れた糸条形成過程の解析も報告されている¹¹⁾。

4. 超高速紡糸に彩られた紡糸工学 (1980s)

1890年代には5000m/分台の捲取機が普及し、紡糸条件なども実用に近いものが採用され、本格的な超高速紡糸の研究が進展した。

PETの超高速紡糸は6000-14000m/minの超高速紡糸での研究が活発に展開された¹²⁻¹⁴⁾。また、共重合ポリエステル¹⁵⁾やポリブチレンテレフタレート(PBT)に関する研究¹⁶⁾、およびブレンドポリマーに関する研究^{17,18)}も行われた。

超高速紡糸の第1目標は、紡速を可及的に増加させることにより、延伸工程を必要としない製糸プロセスを実現す

ることである。その模式図を図3に示す。

理想的な条件は、分子緩和が抑制される程度まで冷却した状態で、空気抵抗や慣性力による十分な伸張応力が働き、まず分子が高度に配向し、それに伴って結晶構造が発達することである。

しかし、多くの場合、細化変形過程で非晶分子が十分に引き伸ばされる前に急激な結晶化が進み、大きく成長した結晶と配向が低めの非晶からなる繊維構造となった。比較的結晶化速度の低いPETは超高速紡糸に適しているが、それでも、非晶の配向は大きくなく高伸度となった。

以下にPET超高速紡糸繊維の特徴をまとめる¹²⁾。

- (1) 紡速6000m/min以上の超高速紡糸により、結晶構造の発達した実用可能な繊維が得られる。
- (2) 強度、 Δn および密度は紡速約7000m/minで最大(強度は $\sim 0.5\text{GPa}$)となり、これより速い領域では減少する。
- (3) 超高速紡糸繊維の力学的性質は従来の紡糸延伸系と異なり、低強度・高伸度・低ヤング率、低熱収縮率で、繊維構造は発達した結晶相と配向度の低い非晶相から構成され、実用面では柔軟な風合いと高染色性の布帛が得られる。

一方、工業的な立場から眺めると、PETは6000-7000m/minでの超高速紡糸の操作が行われ、その利点として設備の簡略化、合理化、生産性向上、染色性の向上、風合いの向上などが挙げられる。

しかし、超高速紡糸に不足している強度、弾性率、配向度の改善も重要な課題であり、紡糸線进行操作する研究も開始された。これについては次節で述べる。ポリマー構造を改変する手段も考えられるが、高速紡糸のコストメリットが減少し、同一の素材ではなくなるため工業的にはあまり実施されていない。

超高速紡糸と従来の紡糸延伸の比較

図3 超高速紡糸における繊維構造発生の模式図

5. 多様化する紡糸工学 (1990s以降)

1980年代に隆盛を極めた日本経済は1990年代に入ると失速して、国内産業の空洞化や閉塞した経済状況が継続するようになり、繊維産業にも大きな打撃を与えた。超高速紡糸特徴である究極的合理化・大量生産のメリットも先進国にとってはその工業的価値が希薄化してきた。このような状況下で超高速紡糸の研究も多様な分野に展開することとなった。以下、代表的な研究分野について述べる。

5.1 10000m/分級の超高速紡糸

1980年代末から8000m/分を超える超高速紡糸の研究が報告され始め、1990年代に入り10000m/分の捲取機が入手できるようになり、体系的な超高速紡糸の研究が行われるようになった¹⁹⁻²³⁾。PETに関する10000m/分級紡糸繊維の特徴として、スキンとコアに大きな繊維構造差があること、スキンの下層にマイクロフィブリル構造があること、微結晶のサイズが大きくなること、小角X線回折像が紡速と共に複雑に変化することなどが報告されている¹⁹⁻²¹⁾。

しかしこれらの微細構造はポリマーや紡糸条件によって大きく影響を受けるので、実験者の結果に整合しない部分が出現すると思われる。前田ら²³⁾は線径が実用繊維程度に小さい場合、顕著なスキンコア構造差はないと報告している。

5.2 紡糸線上の操作

10000m/分級紡糸繊維は従来 FOY とは物性が異なる上、装置メンテナンス、操業安定性や環境騒音の面からも課題が多い。従って、紡糸線上に機械的或いは熱的な操作を施し物性を改善する試みがなされてきた。

代表的な紡糸線加熱(SLH)は紡糸孔下の適当な距離のところで糸条を加熱して配向を促進するもので、強度が改善された例^{24,25)}や、5500m/分の速度で FOY 並みの強度、伸度、配向度が得られた例²⁶⁾の報告がある。安田ら²⁷⁾は SLH のプロセスを紡糸シミュレーションにより解析している。本技術の発想は古く、現在、生産技術として普及している。

類似の技術で紡糸線上に液体恒温槽(LIB)を導入して液浴の摩擦抵抗により紡糸線に高張力をかけて、さらに強度や配向度を改善させる研究も行われた。Cuculo²⁸⁾や鞠谷²⁹⁾は非晶配向度の効率的促進や強度の向上が可能としている。Cuculo²⁸⁾は PET の LIB 高速紡糸により 9.7g/de の高強度

を発表し話題になったが、工業的には LIB の制御がデリケートであり生産技術としてはまだ普及していない。

5.3 ポリエテンナフタレート(PEN)の超高速紡糸

PEN は主鎖中にナフタレン環を有するため、PET に比べて分子鎖はより剛直であり、フィルムとしても繊維としても高強度・高弾性率が期待できる。また、PEN は PET よりも結晶化速度が小さく超高速紡糸に適した材料といえる。PEN の超高速紡糸では通常紡糸延伸系で得られる α 型結晶構造とは異なる β 型結晶構造が発現することは既に 1977 年に特許³⁰⁾にも一部記載されていたが、1990 年代になって、超高速紡糸繊維の基本物性、繊維構造や結晶構造の変化³¹⁻³⁴⁾および糸条形成過程³⁵⁾等について詳細な研究報告が一斉に開示されるようになった。矢吹ら³⁵⁾はオンライン観測によりネック状変形を認め、松井ら³³⁾はネック部分の屈折率干涉縞観察により繊維断面にスキン・コア構造が発生していることが示唆している。鞠谷³⁶⁾は PEN 繊維構造形成の紡速依存性を総合的に解析し、 β 型結晶構造の分率などを求め、LIB 紡糸の検討も行った。

図 5-8 に紡速 2000 ~ 10000m/分で紡糸された PEN および PET の繊維物性を、図 9 にはその広角 X 線回折像を示す。図 10 は紡糸繊維に 180 緊張熱処理を施した場合の

Strength of PEN & PET Fibers

図 5 PEN 強度の紡速依存性

Elongation of PEN & PET Fibers

図 6 PEN 伸度の紡速依存性

Boiling Water Shrinkage of PEN & PET Fibers

図 7 沸とう水収縮率の紡速依存性

Δn of PEN & PET Fibers

図 8 Δn の紡速依存性

図9 PENのWAXS写真

結晶構造の変化($\beta \rightarrow \alpha$)を示す。これらの特徴を以下に要約する³³⁾。

- (1) PENは紡速6000m/min以上で繊維性能は高強度、低伸度かつ低収縮に高性能化される。
- (2) PENは紡速7000m/minで最大強度(約0.9GPa)が得られ、汎用高分子の到達値としては最も高い。
- (3) PENは紡速が高いほど β 型結晶構造が多く発達する。
- (4) 紡速5000m/min以下の紡出糸は緊張熱処理により β 型から α 型への構造変化が起こるが、それ以上の紡速では β 型を多く残した繊維構造となる(図9,10)。

PENは超高速紡糸のみで完全配向糸が得られる優れた繊維であるが、染色性が低く、繊維が堅くまた原料コストも高いため汎用の繊維としては普及していない。しかし、高速紡糸繊維の弾性率は25GPaの高レベルにあり、工業用途に徐々に利用されて行くものと期待される。

5.4 ネック状変形に関する研究

超高速紡糸の紡糸工学に研究者の強い関心を惹起する現象としてネック状変形が挙げられる。図11に示すように超高速紡糸の成形過程は以下の3領域に分けて説明できる。紡糸孔直下には流動変形領域⁽³⁷⁾があり、伸張変形は大きい、繊維構造はほとんど発達しない。

次いで、分子配向と結晶化が急速に進行する配向結晶化領域⁽³⁸⁾が存在する。この領域では、ネック状の変形が観測され、分子配向(Δn)の急増や、X線結晶散乱や結晶化による発熱などが観測される。

糸条が固化した後も空気抵抗による高張力により若干の塑性変形が起こる塑性変形領域⁽³⁹⁾がある。

この中で特にネック変形に関しては、今も議論が続いているが、諸説がすべて一致しているわけではない。

a. ネック状変形の先鋭度について

PETについて初めてネック状変形を発表したPerez³⁷⁾は低温冷延伸のような鋭いくびれ形状を実物写真で示したが、松井¹²⁾はもっと緩やかな変形を図示し、後に、鞠谷³⁸⁾は精密な測定を行い、直径変化としては比較的緩やかなネック状変形としている。

b. 結晶化による発熱と温度上昇の位置について

清水³⁹⁾および石崎ら¹⁹⁾はいずれも、ネック状変形終了後

Crystalline Transition under Tension from β -Form to α -Form

図10 緊張熱処理による結晶構造変化

20cmにわたって温度上昇を観測している。

c. 構造発生(Δn 、結晶化度)の位置について

石崎ら¹⁹⁾は、PETの場合 Δn 上昇や結晶散乱のネック状変形以降に発生していることを観測しており、松井ら³³⁾もPENについてネック状変形後に屈折率の変化を観測している。従って、前記温度変化も含め、力学的変形がほぼ終了した後主たる構造変化が起こっていると考えられる。

d. ネック状変形発生メカニズムについて

なぜネックが発生するかというテーマについては1980年代から議論が続いており、以下に筆者が理解出来る範囲で代表的な諸説を挙げる。

- ・片山・尹¹³⁾は塑性変形説で説明可能。
- ・石崎ら¹⁹⁾はネック状部で粘度が激減している観測結果から説明可能(粘度減少のメカニズムは不明)。
- ・前田ら⁴⁰⁾は臨界応力、加瀬も降伏現象として説明したが、加瀬は後に他の可能性も認めている⁴¹⁾。
- ・Ziabicki⁴²⁾は粘度の低下ではなく慣性力のみ(或いは若干の粘弾性の影響)でほぼ説明可能。
- ・鞠谷³⁸⁾はシミュレーションを行い上記⁴²⁾と結晶化による急激固化(粘度)となる1軸伸張流動で説明。
- ・Cuculo⁴³⁾はネック領域前で、スキン領域で結晶化の発熱がコア部で粘度が激減するためと説明。

これらの中で見かけの粘度の減少については見解が異

超高速紡糸における糸条成形

図11 超高速紡糸における糸条成形の模式図

なっており、更に統一した見解が望まれる。

5.5 超高速 POY

今までは繊維の配向を高くすることを目標に超高速紡糸が研究されたが、これとは逆に高紡速で中間配向糸(POY)を合理的に生産する研究もなされるようになった。

前述の SLH とは逆に紡糸孔に直下から紡糸線を加熱すれば分子配向が低下することは以前から知られており^{6,24,25)}、この原理を応用すると高速紡糸を行っても中間配向糸が得られるが、空気抵抗を減少させるなど高度の製糸技術⁴⁴⁾が必要とされる。

また、ポリスチレンなど特定の分子構造を有する添加物を 1~2% 混合するだけで、超高速紡糸でも分子配向が遅延し残留伸度が増加することが知られていた⁴⁵⁾。吉村ら⁴⁶⁾は PET にポリメチルメタクリレート を 2% 混合することにより分子配向を抑制し、4000~5000m/分の高紡速で POY ライクな繊維物性と繊維構造を得ている。

いずれの場合も工業的には安定したプロセスが必要で、このための課題も多くあり、今後の技術進歩が期待される。

5.6 湿式紡糸の復活

近年のもう一つの紡糸工学の流れとしては、熔融紡糸系汎用繊維産業の逆境とは対照的に、高性能繊維を基軸とする湿式紡糸技術が発展したことである。1990 年代の後半、東洋紡が商業生産を開始したポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維、Zylon® は著しい性能向上がなされ、有機繊維としては最高の力学性能と耐熱性能に至った⁴⁷⁾。高強度ポリエチレンの製糸技術も革新化された⁴⁸⁾。パラアラミド繊維の多様化も進展した。また、新規な溶液紡糸法が開発されたセルロース繊維⁴⁹⁾やポリビニルアルコール(PVA:クラレ、クラロン®K-)繊維⁵⁰⁾なども 1990 年代に技術革新がなされている。

これらの湿式紡糸繊維の糸条形成や製糸技術なども興味ある紡糸工学の対象と思われるが、技術内容が断片的にしか公開されておらず、系統的な紡糸工学レビューが出来ないことは残念である。

6. 終わりに

レビューとしては、基礎研究と工業生産の両観点を述べる意味合いから、PET の高速紡糸偏重の形となった。ポリアラミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリオレフィンおよびこれらのブレンドや複合繊維に関して多くの報告があるが割愛させて頂いた。

また、21 世紀の繊維産業の復興のためには、ハイテク化、インテリジェント化、ナノ構造制御など高度な製糸技術が要求されている。

紡糸工学は糸条成形を論理的、総合的に理解するためのツールとして発展してきたが、今後は未知の分野を開拓し、革新技術を創出するための先駆的な役割が課せられる。

文 献

- 1) A. Ziabicki and K. Kedzierska, *Kolloid-Z.*, 171, 51 (1960)
- 2) A. Ziabicki and K. Kedzierska, *Kolloid-Z.*, 175, 14 (1961)
- 3) A. Ziabicki, *Faserforsch. Textiltech.*, 8, 467 (1957)
- 4) 加瀬晋、松尾達樹、*繊維誌*、18, 188 (1965)
- 5) S. Kase and T. Matsuo, *J. Polymer Sci., Part A*, 3, 2541 (1965)
- 6) I. Hamana, M. Matsui and S. Kato, *Melliand Textilber.*, 50, 382 (1969); 50, 499 (1969)
- 7) 上田重幸、金網久明、昭和 46 年度繊維高分子材料研究所研究発表会 (1971)
- 8) 清水二郎、奥居徳昌、鳥海浩一郎、玉井研一郎、鞠谷雄士、*繊維誌*、33, 208 (1977); 34, 64 (1978); 34, 93 (1978)
- 9) M. Matsui, *Trans. Soc. Rheol.*, 20, 465 (1976)
- 10) 清水二郎、奥居徳昌、玉井研一郎、*繊維誌*、39, 398 (1983)
- 11) M. Matsui and D. C. Bogue, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 735 (1976)
- 12) A. Ziabicki and H. Kawai, Eds., "High-Speed Fiber Spinning", John Wiley & Sons (1985)
- 13) 片山健一、尹 文求、*繊維誌*、38, 434 (1982)
- 14) 上出健二、栗木登美男、*繊維誌*、38, P-268 (1985)
- 15) 山田裕憲、鞠谷雄士、高久 明、清水二郎、*繊維誌*、44, 177 (1988)
- 16) 藤本和士、庵原耕一、大脇新次、村瀬泰弘、*繊維誌*、44, 394 (1988)
- 17) 鞠谷雄士、山田裕憲、高久 明、清水二郎、*繊維誌*、44, 317 (1988)
- 18) 大越 豊、今田淳雄、三枝伸司、青木茂人、井出俊彦、鳥海浩一郎、*繊維誌*、47, 65 (1991)
- 19) 石崎舜三、庵原耕一、藤本和士、*繊維誌*、45, P-234 (1989)
- 20) 藤本和士、学位論文、東京工業大学 (1989)
- 21) 村瀬泰弘、永井明彦、「最新の紡糸技術」、繊維学会編、高分子刊行会、p.35 (1992)
- 22) 鞠谷雄士、*繊維誌*、50, P-529 (1994)
- 23) 越智隆志、前田祐平、福原基忠、*繊維誌*、51, 493 (1995)
- 24) J. A. Cuculo, P. A. Tucker, C-Y. Chen and J. Denton, *Int. Polym. Process*, 4, 85 (1989)
- 25) C-Y. Lin, P. A. Tucker and J. A. Cuculo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 531 (1992)
- 26) 松井亨景、学位論文、京都大学 (1996)
- 27) 林 清秀、谷 勝也、石原英昭、安田 浩、*繊維誌*、48, 541 (1992)
- 28) J. A. Cuculo, P. A. Tucker and C-Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 2441 (1997)
- 29) 宮田 剣、鞠谷雄士、奥居徳昌、ポリマー材料フォー

- ラム講演要旨集、4, 360(1995)
- 30) 特公昭 52-4651、帝人(1977)
- 31) 永井明彦、村瀬泰弘、黒田俊正、松井亨景、三石幸夫、宮本武明、*繊維学誌*、51, 470(1995)
- 32) 永井 明、村瀬泰弘、黒田俊正、松井亨景、三石幸夫、宮本武明、*繊維学誌*、51, 478(1995)
- 33) 松井亨景、村瀬泰弘、大脇新次、庵原耕一、宮本武明、*高分子論文集*、53, 294(1996)
- 34) J. A. Cuculo and G. Wu, Q., *Polymer*, 41, 8139(2000)
- 35) 飯塚憲央、矢吹和之、*繊維学誌*、51, 463(1995)
- 36) 宮田 剣、伊藤浩志、鞠谷雄士、奥居徳昌、*繊維学会予稿集*(1999)
- 37) G. Perez and C. Lecluse, 18th, International Man-made Fibre Conference, Dornbirn (1978)
- 38) 鞠谷雄士、*繊維学誌*、55, P-391(1999)
- 39) J. Shimizu, ISF-85(1985)
- 40) 前田祐平、岡 研一郎、峯尾昌紀、*繊維学誌*、48, 534(1992)
- 41) 加瀬 晋、*繊維学誌*、51, 456(1995)
- 42) A. Ziabicki、*繊維学会誌*、51, 127(1995)
- 43) J. A. Cuculo and J. S. Raghavan, *J. Polym. Sci. Part B*, 14, 1565(1999)
- 44) 特開昭 62-263315, DuPont(1987)
- 45) K. Iohara and M. Matsui, EP0047464B, Teijin(1985)
- 46) 吉村三枝、庵原耕一、長井宏行、高橋辰宏、小山清人、*繊維学誌*、58, 287(2002)
- 47) 黒木忠雄、矢吹和之、*繊維学誌*、54, P-16(1998)
- 48) 大田康雄、*繊維学誌*、55, P-413(1999)
- 49) 小林伸吉、*繊維学誌*、48, 584(1992)
- 50) 大森昭夫、桜木 功、小野寺正憲、*繊維学誌*、55, 418(1999)

第 40 回 X 線分析討論会

-- 講演募集 --

主 催：日本分析化学会 X 線分析研究懇談会

協 賛：(社)繊維学会ほか

期 日：平成 16 年 11 月 5 日(金)・6 日(土)

会 場：東京理科大学記念講堂 1 号館 17 階(新宿区神楽坂 1-3)

詳細は、下記にお問い合わせ下さい。

〒141-0031 品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会

TEL : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572 E-mail : ktanaka@jsac.or.jp

第 9 回高分子分析討論会

(高分子の分析及びキャラクタリゼーション)

-- 研究発表募集 --

主 催：日本分析化学会高分子分析研究懇談会

協 賛：(社)繊維学会ほか

期 日：平成 16 年 11 月 25 日(木)・26 日(金)

会 場：名古屋市工業研究所(名古屋市熱田区六番 3-4-41)

詳細は、下記にお問い合わせ下さい。

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

名古屋大学 エコトピア科学研究科機構 エネルギー科学研究部門 石田 康行

TEL : 052-789-4666 FAX : 052-789-4666 E-mail : yuki@apchem.nagoya-u.ac.jp