(昭和 36 年 5 月 24 日受理)

ポリプロピレン繊維の後処理

日東紡績株式会社 石 塚 修
化 繊 研 究 所

AFTER-TREATMENT OF POLYPROPYLENE FIBRE

By Osamu Ishizuka

(Research Laboratory, Nitto Boseki Co., Fukuyama-machi, Fukushima Prefecture, Japan)

The spun yarn may be drawn several times its original length. This drawing is the strength-forming structural change which adapts polypropylene to a wide range of utility in the textile field.

The drawing ratio has a considerable influence on the mechanical properties of fibres, and the maximum ratio is desirable. The maximum drawing ratio decreases moderately with increasing spinning draft, however the maximum drawing breaks the influence of spinning draft to mechanical properties of fibre, and gets to high Young's modulus of 600 kg/mm².

The thermal treatment carried out in 120~140°C for few minutes improves the thermal dimensional stability of fibres.

(Received May 24, 1961)

1. 緒 言

前報¹に述べたように、紡出された捲取未延伸繊維は伸度が非常に大きく実用繊維ではない。この点は他の合成繊維と同様であつて、延伸操作によつてこの伸度を減少せしめる。また、この延伸操作によつて生じた繊維の内部構造を固定せしめることによつて延伸繊維の諸性質を安定化することがのぞましいが、これには適当な温度での熱処理が有効である。このことは一般の合成繊維同様結晶性ポリプロピレン繊維についても成立するものと考えられる。

2. 延 伸

延伸は媒体中でその操作が行なわれるが、その使用媒体によつて乾・湿の2方法に分けられる。最も簡単なのは常温空气中で延伸する方法であるが、前報¹に示したように延伸に相当のエネルギーを要し、また延伸速度を小さくして低延伸倍率で行なわない限りクラックを生じて失透するおそれがあり、工業的にのぞましい方法ではない。また湿熱延伸でも、100°C以上の温度で延伸する

ためにはたとえばグリセリンなどの溶液を必要とし、延伸速度を大にするとこれの浴外への運び出しが多くなり、洗浄の面倒も加わり、よい方法ではない。したがつて、実用性ある方法として、熱水中延伸および熱面接触加熱(空气中)延伸を行なつたが、本報告には前者について述べる。

2.1 湿熱延伸法

第1図に略図を示すように、2組のクローバーローラ1, 2を用いて、2の方の表面速度を1のその10倍まで大きくできるようにしておき、速度比を希望延伸倍率に等しくする。この2組のクローバーローラの間を熱水浴3をおく。

2.2 最高延伸倍率

98°Cの熱水中における最高延伸倍率について検討した。

2.2.1 吐出量と最高延伸倍率

吐出量を6.65cc/minから18.7cc/minまで変化せしめ、これに応じて捲取速度を変化させ、紡糸ドラフトを251に一定させて紡糸し、得られた未延伸繊維の最高延伸倍率を求めた。結果を最高延伸後の繊度とともに第2図に示す。

使用重合体は81,000の分子量のもので、270°Cで2時間熔融して紡糸した。紡糸ドラフトが一定であれば吐出量のある範囲で変化しても最高延伸率は変わらない。

2.2.2 熔融時間と最高延伸倍率

前項と同一重合体を用い、270°Cで熔融時間を変え、

Fig 1. The drawing apparatus.

Fig. 2. Extruded volume, winding speed-maximum draw ratio, and their denier relations (spin draft 250 constant).

Fig. 3. Relation of maximum draw ratio and melting period.

4.7 cc/min, および 18.7 cc/min の吐出量で、それぞれ紡糸ドラフトを 1003, 284 および 251, 85 とし紡糸ドラフトの異なつた 4 種の未延伸繊維を得た。これらの繊維を 98°C の熱水中に 10 m/min の速度で送り込み、最高延伸倍率を求め各ドラフトの場合について溶融時間に対してプロットした結果を第 3 図 A, B に示す。

図中 A の紡糸ドラフト 1003 と 284 および B の 251 の場合の最高延伸倍率は溶融時間の影響はほとんど受けないが、紡糸ドラフト 85 の場合は溶融時間の経過とともに最高延伸倍率が多少増大する傾向がある。

2.2.3 紡糸ドラフトと最高延伸倍率

溶融時間、吐出量、捲取速度をそれぞれ変えた数十種の紡糸実験について、紡糸ドラフトに対して最高延伸倍

Fig. 4. The Relation of maximum draw ratio and spin draft.

Fig. 5. Relations of fibre properties and draw ratio (15 m/min feed).

率をプロットすると第 4 図に示した結果が得られる。

紡糸ドラフトの増大とともに最高延伸倍率は直線関係をもつて減少するが、傾斜はゆるやかであつて、紡糸で強くドラフトした割には最高延伸倍率は低下しないから細繊維を希望する場合には紡糸ドラフトの方を大きくすることが得策である。すなわち、たとえば紡糸ドラフト 350 の紡糸繊維は最高 4 倍の連続延伸が可能であり総ドラフトは 1400 にしかならないが、紡糸ドラフトを 1100 で紡糸すれば最高 3 倍延伸が可能であるから総ドラフト 3300 になり非常に細い繊維が紡糸できる。この関係が極度に大きい紡糸ドラフトまで成立するとすれば、約 3000 の紡糸ドラフトで紡糸した繊維は未延伸の状態で、普通条件の延伸繊維と同様の性質をもつことも考えられる。

2.3 延伸倍率と繊維性質

分子量 49,000 の重合体を 270°C で 80 分間溶融し、26.4 cc/min の吐出速度、紡糸ドラフト 110 で紡糸した未延伸繊維を用いて、延伸後 130°C で 120 分処理した繊維の性質と延伸倍率との関係を第 5 図に示した。延伸装置は第 1 図に示したものを使用し、98°C の熱水中で行なつた。繊維の延伸装置への供給は 15 m/min とした。繊維の分子量は 35,000 である。

延伸倍率の増大とともに強度およびヤング率は上昇す

Fig 6. Relations of fibre properties and draw ratio (10 m/min feed).

る。同時に伸度は減少する。

供給速度を 10m/min にした場合の結果を第 6 図に示す。

繊維の供給速度 15m/min の場合最高延伸倍率が 4.0 倍であるのに対して、10 m/min の場合は 4.5 倍まで上昇する。強度およびヤング率の高いほどのぞましく、また伸度は 30% 程まで減少することがのぞましいから延伸倍率は最高がよく、したがって延伸速度は小さい方が効果がある。延伸条件を選べば 600kg/mm² 程度のヤング率に達する。

3. 熱 処 理

延伸繊維の内部構造を安定化し、延伸の効果を固定するために熱処理が行なわれる。

3.1 熱処理方法

熱処理の方法としては延伸同様乾湿の二方法があり、さらに緊張下に行なう場合と無緊張下に行なう場合とがある。本報告においては延伸繊維を加熱空気中で定長緊張下に行なつた場合および比較のため無緊張下に行なつた場合について述べる。

3.2 熱処理と強伸度

3.2.1 未延伸繊維

未延伸繊維はすでに述べたように非常に大きな伸度をもつて可及的に延伸してから熱処理をほどこすのが普通であるが熱処理そのものの効果をみるために紡糸ドラフト 833 の捲取未延伸繊維を 130°C で 120 分処理した。結果を第 1 表に示す。また、比較のため同未延伸繊維を 3.0 倍延伸後同一条件で熱処理を行なつた結果を併載する。

表から明らかなように繊維性能としては延伸熱処理が最も秀れているが、未延伸繊維に対する熱処理効果も顕著であり、この程度の性能があれば使用目的によつては

第 1 表 未延伸繊維における熱処理効果

処 理 名	繊度 d	乾燥強 度 g/d	乾燥伸 度 %	結節強 度 g/d	乾結強 度比 %
未 延 伸 繊 維	1.61	2.12	600	—	—
未延伸熱処理繊維	1.62	5.38	25.7	4.29	79.7
延伸熱処理繊維	0.55	8.84	24.8	7.75	87.7

第 2 表 延伸繊維の熱処理効果

紡糸ドラフト	処 理 名	繊度 d	乾燥強 度 g/d	乾燥伸 度 %	結節強 度 g/d	乾結強 度比 %
502	延 伸 繊 維	0.93	6.31	25.5	5.68	89.9
	定長緊張熱処理繊維	0.89	7.52	21.8	6.49	86.4
	無緊張熱処理繊維	1.07	6.49	30.4	5.80	82.9
709	延 伸 繊 維	0.65	7.49	24.4	7.32	97.9
	定長緊張熱処理繊維	0.61	9.05	25.0	7.93	87.7
	無緊張熱処理繊維	0.74	6.23	37.5	6.74	100
1003	延 伸 繊 維	0.51	6.90	23.8	6.39	100
	定長緊張熱処理繊維	0.49	6.92	18.9	6.92	100
	無緊張熱処理繊維	0.55	6.84	38.3	6.07	88.8

他の合成繊維に劣らない有用性を持つ。

3.2.2 延伸繊維

紡糸ドラフトを 502, 709, 1003 として紡糸した繊維をそれぞれ 3.5, 3.2, 3.3 倍に延伸した後、定長緊張下に、または無緊張に 130°C で 120 分熱処理した結果を第 2 表に示す。

(1) 定長緊張処理

緊張下の熱処理では繊度は無論変わりなく、伸度は若干低下して、強度は乾燥、結節ともに増加する。

(2) 無緊張処理

無緊張下の熱処理では熱収縮のため繊度が少しく増加し、したがって伸度は増大し、強度は乾・結とも熱処理前のそれにほぼ同じである。しかもなお、紡績繊維として充分の性能をもっているから装置および操作の簡易性から考慮に値する方法である。

3.3 熱処理繊維の耐熱性

繊維の熱収縮性に対する熱処理の効果をみるために、まず、紡糸ドラフト 250 で紡糸し、倍率 3.8 倍で延伸した繊維を 100°C, 120°C, 130°C, 140°C の空気浴中に 10 分, 30 分, 60 分, 120 分の各時間無緊張下に放置し、その収縮率を測定した。結果を第 7 図に示す。

それぞれの温度においては 10 分以上時間を経過しても収縮率はあまり変わらないが、100°C における 7% から 140°C における 16~18% まで高温ほど収縮率は大き

Fig. 7.

Thermal dimensional stability of drawn fibre.

Fig. 8.

Thermal dimensional stability of heat set fibre.

くなる。

次に、この延伸繊維を定長緊張下にそれぞれ 100°C, 120°C, 130°C, 140°C で各 30 分間空気浴熱処理を行ない、得られた繊維の 100°C, 120°C, 130°C, 140°C における 30 分間無緊張下での熱収縮率を測定した結果を未熱処理の場合 (図において 20°C の場合) とともに第 8 図に示す。

図から明らかなように熱収縮に対する熱処理の効果は大きく、高温処理ほど繊維の耐熱安定性はよくなる。

3.4 処理時間

これまで熱処理時間は 120 分を主としてきたが、繊維束の比較的細い場合には短時間処理が考えられ、特に連

Fig. 9. Effects of heating period.

続処理を行なうときにはその方がのぞましい。短時間内での熱処理時間の効果をみるために特に伸度の大きい延伸繊維を調製した。紡糸ドラフトを 213 として紡糸し、倍率 3.0 で延伸した。この末延伸繊維の最高延伸倍率は 4.2 倍程度であるから 3.0 倍で延伸したものは 73~80% の大きい伸度をもつ、これを熱処理すると伸度が減少するが、処理前の伸度が大きいだけに伸度の変化が大きく、熱処理の効果をみるのに便利である。実験は繊維が所定の処理温度に速かに達するようにグリセリン浴を用い、120°C, 130°C, 140°C において 0.5~5 分間の範囲内の各時間浸せき処理して行なつた。結果を第 9 図に示す。

140°C 処理では 5 分間の経過後には 130°C, 120 分の熱空気処理程度の効果がある。延伸倍率をより最高延伸倍率に近づけ伸度のより少ない延伸繊維を調製し、140°C で数分間処理すれば充分の処理効果の発現を期待できる。

4. 総 括

ポリプロピレン未延伸繊維の延伸および熱処理について検討し、次の結果を得た。

延伸倍率は延伸繊維および熱処理繊維の強伸度的性質に支配的影響をおよぼす。延伸倍率は大きいほどのぞましく、延伸温度は高温の方が最高延伸倍率は大きい。溶融時間は最高延伸倍率、したがって延伸繊維および熱処理繊維の性質にほとんど影響をもたないが、溶融条件および延伸条件を一定にすれば、最高延伸倍率は紡糸ドラフトに直線的に依存し、紡糸ドラフトの増大にともなつてゆるやかに減少する。紡糸ドラフトによる繊維性質の差異は最高延伸後消失し延伸条件によつてヤング率は 600 kg/mm² に達する。

熱処理効果は未延伸繊維に対しても大きく、強度 5g/d 以上、伸度 25~30% の繊維が得られる。しかし、延伸後熱処理すれば強度はさらに増す。延伸繊維の無緊張処

理では熱収縮をとまうので相応の強度低下があるが、なお 6~7 g/d の強度を示す。熱処理時間は処理量によるが繊維の温度を処理温度に達せしめてから、135~140°C で、5 分程度でよい。

文 献

- 1) 石塚；織学誌，投稿中

本研究は日化第 14 年会で講演した。本研究の遂行にあたり御指導を賜った京大堀尾先生に感謝します。また終始御鞭撻を頂いた日東紡績化繊研究所長高浜博士に感謝します。

(昭和 36 年 5 月 24 日受理日)

ポリプロピレン繊維製造工程の X 線の考察

日東紡績株式会社 石 塚 修
化 繊 研 究 所

X-RAY STUDY IN MANUFACTURING OF POLYPROPYLENE FIBRE

By Osamu Ishizuka

(Research Laboratory, Nitto Boseki Co., Fukuyama-machi, Fukushima Prefecture, Japan)

The behavior of polypropylene in the manufacturing processes for melt spinning was studied by means of X-ray diffractions.

The results thus obtained are as follow :

- (1) The melted polymer may crystallize in a monoclinic unit cell by a slow cooling, while in a pseudo-hexagonal by a rapid cooling.
- (2) The diffraction patterns of the fibres which are spun from molten polymer are influenced by melting period, that is, in case of melting period within a certain hour, monoclinic pattern is shown, but of melting period over it, pseudo-hexagonal is obtained. This is explained by the lower crystallization rate based on molecular degradation.
- (3) Molecular orientation decreases by increasing the time for which the polymer is held molten, while the other conditions are fixed. This decrease is apparently caused by decreasing the molecular entanglement owing to thermal degradation.
- (4) After drawing of the quenched unoriented fibre, the oriented pseudo-hexagonal X-ray diagram is obtained, while in annealed oriented fibre, a diagram in which oriented pseudo-hexagonal pattern overlaps on oriented monoclinic is obtained.
- (5) The molecular configuration of undrawn fibre consists of two forms. That is the one is the molecular configuration in which a molecular axis is parallel to the fibre axis, the other the folding molecular configuration in which a molecular axis is perpendicular to the fibre axis. Then by drawing accompanied by necking the later breaks up and rearranges to the former, and X-ray diagram becomes pseudo-hexagonal.
- (6) This pseudo-hexagonal packing of drawn fibre changes easily into monoclinic lattice by heating at 120°C or over.

(Received May 24, 1961)

1. 緒 言

結晶性ポリプロピレンは結晶化速度も結晶化度も大きい¹⁾ので繊維を製造するにあたって、各工程で得られる

繊維の結晶を X 線的に追求することは非常に興味あることである。このことはまた各工程の意義を探ることにもなり、製造条件の適否を判定し、適当な繊維製造条件を導き出すことにもなる。