総 説

熔融紡糸過程での構造形成

旭化成工業株式会社
繊維研究所 片 山 健 一

1. はじめに

熔融紡糸過程はポリマー流の形状変化と冷却によって、繊維構造が形成される過程である。紡糸工学的な立場からは、物質収支、熱の収支、力の平衡の式から、糸径、糸の温度、紡糸張力を予測する問題として取り上げられ、これについては、数々のすぐれた報告¹⁻⁷⁾がある。

構造論的な立場からは、ポリマーの流動による分子配向の問題、温度勾配下および分子配向下での結晶化と、それに伴う微細構造の発生の問題として眺めることができる。もちろん、この2つの立場は便宜的な分け方であって、一方を無視して他方を論ずることは出来ない。

この総説の目的は、構造論的な立場から紡糸過程を解明することであるが、ポリマーの構造変化を動的にとらえた報告⁸⁻¹¹⁾は比較的少ないので、内容が筆者らのポリオレフィン系ポリマーについての実験結果¹²⁻¹⁵⁾に片寄ってしまったことを、はじめにお断わりしておく。

2. 実験装置と測定方法

紡糸過程での構造変化を調べるには、測定手段によって、紡糸状態が変化するようなことは極力避けなければならない。それゆえ、この実験のために、ピストン型の小型紡糸機を昇降装置に取り付けた。測定器具を設置する台、およびX線源は固定し、紡糸機の熔融部を上下に移動させることにより、紡口から出て巻き取られるまでの糸を任意の点で測定できるようにした(第1図)。

2.1 測定項目および測定方法

1) 糸の直径

接写により約5倍に拡大して写真撮影を行い、そのフィルムからコンパレータで測定。

2) 複屈折

偏光顕微鏡で Berek コンペンセータを用いて実測。

3) 糸の表面温度

熱電対を用いた平衡型温度計¹⁵⁾により測温

4) 結晶化および結晶の配向

X線写真および円環状スリットとシンチレーションカウンタの組合せにより測定。この方法については、以下に詳述する。

2.2 X線写真の撮影方法

X線写真を撮影するため、30 kV, 300 mA (銅対陰極)の出力を有する東芝製回転陽極X線発生装置を用いた。さらに、その利用効率を高めるため、第1ピンホールは真空系の中に入れ、フィルム上の強度が最高になるような collimation 系を採用した(第2図)。また、カメラは、必要に応じて親子カメラを使用し、広角、小角の回折写真を同時に取ることもできる。このようにすると、直径 80 μ 程度の単糸で広角散乱像は約3分間、小角散乱像は約15分間の露出で撮影できる。

2.3 結晶化度の測定¹⁵⁾

紡糸中に結晶化するポリマーは、熔融状態で紡口を出たのち、配向および冷却効果により、紡口下のある位置で結晶化が始まる。X線写真を撮影すると、結晶化以前は非晶リングのみであるが、結晶化と共に、いわゆる繊維図形を持つたX線写真が得られる。以下、説明を具体的に行うため、ポリエチレンを例にとつて話を進める。ポリエチレンの場合、いろいろな結晶反射のうち(110)反射が極めて強い。そして、結晶化の進行と共に、この反射強度が大きくなって行く。従つて、(110)の反射強度変化を結晶化温度変化に対応させ、紡口からの各点における、この反射強度を測定すれば、結晶化度の変化を追跡することができる。他のいろいろな結晶反射から(110)反射を分離し、この反射の積分強度を求めるた

Structure Formation during the Melt-spinning Process.

KEN-ICHI KATAYAMA

Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Company Ltd., Takatsuki City, Osaka, Japan

め、円環状スリット (annular slit) を作成した (第3図)。これをシンチレーションカウンタの前面におき、(110) 反射と非晶リングのすそに由来する散乱X線を計数する。annular slit によって (110) 反射が分離される様子を第4図に示す。無配向の場合を想定すると第5図のようになる。温度が変化すると、山の位置は少し移動するが、slit の中に収まっている。

実際には、計数値に糸径、および配向 (X線写真より求める) による影響を補正した値 I を求め、任意の点の結晶化度 α を、次式によって算出する。

MEASUREMENT OF CRYSTALLINITY
OF A RUNNING THREAD
ANNULAR SLIT

第3図 円環状スリットとシンチレーションカウンタ

第4図 円環状スリットとポリエチレンの繊維図形
(110)

SCHEMATIC DIAGRAM OF MODEL
MELT SPINNING APPARATUS

第1図 モデル紡糸機

第2図 Collimation system.

第5図 円環状スリットの通過帯域

$$x = \frac{I - I_a}{I_\infty - I_a} \times x_\infty$$

ここに、 I_∞ 、 I_a はそれぞれ結晶化が飽和した場合の強度、完全非晶の場合の強度である。 I_a は結晶化開始前の強度を採用し、結晶化度の飽和値 x_∞ は、巻取糸の結晶化度に等しいと仮定して、巻取糸について別に常法⁷⁾によつて求めた値を採用する。巻き取つてから、2次結晶化が起る場合には、このような方法で絶対値は求められないが、相対的な結晶化度の変化は上式により求めることができる。

このような実験装置と測定方法によつて、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリブテン-1 について得られた結果を以下に述べる。

3. ポリエチレン (PE)

3.1 低密度ポリエチレン

第6図 ポリエチレン巻取糸の広角および小角X線散乱像

試料は旭ダウ F-2135 ($M_w=3.48 \times 10^4$)を用いた。紡糸して得られたPE糸からは、第6図に示すような広角および小角X線散乱像を得る。このような写真から、最も簡単なモデルとして、瀬戸¹⁹⁾らの提案した第8図のよ

STRUCTURE MODEL OF
UNDRAWN POLYETHYLENE FILAMENT

第7図 ポリエチレンの層状構造のモデル

POLYETHYLENE (Asahi-Dow F-2130)

(275°C, 40 m/min, 0.3 g/min)

第8図 ポリエチレンの紡糸過程での諸量の変化と広角および小角X線散乱像

うな構造が考えられる。すなわち、繊維軸に対して、垂直な層状構造をなし、結晶のb軸はこの層面内にある。さらに、分子鎖(c軸)は繊維軸に対して、紡糸条件によって定まるある傾き角を持ち、 $40^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 程度となることが多い。

このような構造がどのように形成されて行くかの一例を、紡口からの距離をパラメータとして示したのが第8図である。複屈折は十分延伸された糸の数パーセントの大きさに過ぎないが、結晶化開始点付近では増大し、ドラフトによって分子がポリマーの流れの方向に配向していることを示している。結晶発生点付近において、すでに第6図に示したようなX線図を与え、第7図に示したような構造を持つことがわかる。c軸は結晶化の進行と共に傾きが大きくなり、一定の値に達する。一方、複屈折は結晶化の進展につれて、急激な異常変化を示す。紡糸条件によつては、複屈折は正の値から、結晶化と共に、負の値に変わる場合¹³⁾さえ観測された(第9図)。これは上記の結晶軸の傾角の変化、結晶化度の増加、非晶部分の配向などと密接な関係があるものと思われる。

紡糸中の糸の小角散乱像は、紡口に近い溶融部分には現われない。しかしシンチレーションカウンタと円環状スリットの組合せで求めた結晶化開始点では、すでに子午線にかなり鋭い小角散乱が観測され、結晶化の先駆現象として、層状構造の発生が考えられる。

3.2 高密度ポリエチレン

試料は Sholex 6050 ($M_w=6.24\times 10^4$)を用いた。高密度ポリエチレンについても、構造形成の過程は、基本的には、低密度ポリエチレンと変わるところはない。一例について、紡口からの距離をパラメータにした場合の諸量の変化を示す(第10図)。また、分子鎖の平均傾角の変化を第11図に示す。

傾角の変化の原因は次のように考え

第9図 ポリエチレンの紡糸中に複屈折が負になる例

第10図 Sholex 6050 の紡糸過程での諸量の変化

第11図 Sholex 6050 の紡糸中におけるc軸の傾角変化

られる。すなわち、ポリマーは表面から冷却されるので、結晶化は糸の表面から起り、結晶化初期には、紡糸張力は表面近傍に集中する。結晶化の進展につれて、紡糸張力は糸の断面にわたって、しだいに均等に配分されるようになるが、糸の内部は表面よりも、低張力状態で結晶化することになる。事実、巻取糸を Babinet コンペンセーターを用いて、偏光顕微鏡下で観察すると、内部と表面付近では複屈折に差があることがわかる（第 12 図）。もつとも、表面付近の張力の分担は、しだいに減少するし、緩和現象もあわせて考慮すると、初期に発生した結晶の c 軸が、ある程度回転することも考えられる。

つぎに、紡糸速度を変えた場合の結晶化度の変化を、第 13 図に示す。距離を時間に換算すると、第 14 図のようになる。これらによると、結晶化が開始してから、100 m/min の巻取速度で 0.14 sec、60 m/min の場合で 0.64 sec、ほぼ最終の結晶化度に到達することがわかる。

同じ紡糸条件で、糸表面の温度を測定すると、第 15 図のようになる。表面温度はポリマーが紡口を出てから急速に低下するが、結晶化開始点付近では、低下が緩慢になり、結晶化度が急激に増加している間は、表面温度が、ほぼ一定に保たれていることが分る。これは、結晶化によつて、結晶化熱が放出され、その間における冷却とバランスして一定温度に保たれるものと考えられる。

また、巻取速度 60 m/min の場合を例にとると、結晶化温度は 132° とかなり高温になつている。無配向の場合には、このポリマーの示差熱量計による測定では、5°C/min の温度降下で 119°C から、ようやく結晶化が認められるのに比べると、分子配向下では、結晶化速度の著しい増大が起つていることが、推測される。

4. ポリプロピレン (PP)

試料はチソポリプロ ($M_w=18.6 \times 10^5$) を用いた。紡糸過程での糸径、表面温度および複屈折の変化の一例を第 16 図に示す。これによると、糸径がかなり細くなつて

第 12 図 Sholex 6050 の Babinet コンペンセーターを用いた偏光顕微鏡写真

第 13 図 Sholex 6050 の紡糸中の結晶化度変化

第 14 図 Sholex 6050 の紡糸中の結晶化度の時間変化

第15図 Sholex 6050 の紡糸中における表面温度変化

第16図 ポリプロピレンの紡糸過程での諸量の変化

第17図 ポリプロピレンの紡糸中のX線図形の変化

第18図 ポリプロピレンの加熱によるX線図形の変化

も、複屈折の増加はあまり見られず、結晶化開始点から急に増加する。

一般に、PP の未延伸糸は c 軸および a^* 軸配向 (c 軸が繊維軸に垂直) の両方を含み¹⁹⁾、これは r 配向糸と呼ばれている。この特徴的な構造が紡糸中にどのように形成されて行くのかを、X 線的に検討してみた。第 17

図は紡口から 24 cm, 30 cm および巻取糸の X 線写真である。結晶化の初期である 24 cm の位置の写真では、非晶リングと共に、わずかに c 軸配向の結晶反射が見られる。そして、結晶化の進行と共に、 a^* 軸配向部分からの (110) 反射が子午線の近くに現われてくる。巻取糸の X 線小角散乱によると、PE の場合と同様に、繊維軸方向にラメラが存在していることが分る。 a^* 軸配向の (110) 反射の 2θ 方向の拡がり、 c 軸配向部分のそれよりも大きい、これは a^* 軸配向部分の crystal size が小さいか、結晶が不完全であるかのいずれかに起因する。

巻取糸を加熱して融解する過程を調べると、第 18 図に示すように、 a^* 軸配向の部分が、先に消失してしまい、上記の推測を裏付けている。従って、紡糸中には、まず c 軸配向を持つラメラが発生し、それに a^* 軸配向 epitaxial growth²⁰⁻²²⁾ をもつ結晶がをすものと解釈される。しかし、2 枚のラメラ間に成長するのか、ラメラの側面に成長するのかは、なお検討を要する。

5. ポリブテン-1 (PB-1)

試料は International Chemical Corp. のポリブテン-1 ($M_w = 1.05 \times 10^6$) を用いた。糸径、および複屈折の測定の結果の一例を第 19 図に示す。このポリマーも、結晶化開始点付近から、急激に複屈折の変化が起ることは、他の 2 つのポリマーと同様である。

巻取糸の結晶型は六方晶系をとり、 c 軸は繊維軸に平行で、小角散乱像から $200 \text{ \AA}$ 程度の繰り返し周期をもつ層状構造の存在が認められた。ところが、紡糸中に撮影した結晶反射は、正方晶系の結晶型を示す (第 20 図)。

一般に、PB-1 には 3 種類の結晶型が存在し、アミルアセテート溶液から結晶化させた場合、結晶化条件と結晶型の間には、第 21 図に示すような関係のあることが Holland²³⁾ らによつて得られている。これによると、正方晶系の結晶から安定な "Twinned" Hexagonal form に転換するには、室温で乾燥状態では 3 日以上、水分の存在下でも 1 日かかるが、 c 軸配向した巻取糸では、少なくとも 5 分以内に正方晶系から六方晶系に完全に転換する。すなわち、配向状態では、転換速度の著しい増大が起る。

6. 温度勾配下および分子配向下での結晶化

紡糸中の構造形成の特徴を、それぞれのポリマーについて述べてきたが、共通的な事柄は、繊維軸に垂直なラ

第19図 ポリブテン-1の紡糸中の糸径と複屈折の変化

第20図 ポリブテン-1の結晶変態

第21図 ポリブテン-1の結晶生成条件と結晶型 (Holland)

メラが形成されることである。紡糸中の結晶化を特徴づけるものとして、温度勾配下(糸の半径方向に数千度/cmもの勾配があるといわれている²⁴⁾)および分子配向下の結晶化現象が考えられるが、いずれがより重要な因子であるかを決定するために、これらの現象を分離して、独立に考察する。

6.1 温度勾配下の結晶化

ポリマーを温度勾配の下で結晶化させると、特定の結晶軸を温度勾配の方向に向けて成長することはよく知られている。藤原^{25,26)}らは試料を高温側から低温側へ移動させる方法によつて、PEのb軸配向の試料を得ているが、第22図のような装置でも可能である。すなわち、試料(100μ程度のフィルム)を高低両熱板に挟んで融解し、両熱板の温度差を一定に制御しながら、温度を下げてゆけば、温度勾配下で結晶化させることができる。成長速度も1μ/minから500μ/min程度の範囲で比較的容易に変えることが出来る。この方法で作られたフィルムは、ある特定の結晶軸をフィルムの法線方向に持つような構造になる。

この装置で、実際紡糸に用いたポリマーのフィルムを結晶化させ、フィルムの法線に垂直にX線を入射させた場合の写真を第23図に示す。実験条件は温度勾配、5000°C/min、成長速度1μ/minである。成長方向はPEではb軸方向、PPでは主としてa*軸方向、PB-1では(110)面に垂直な方向になり、いずれの場合も紡糸中に発生するラメラ面内に含まれている方向²⁷⁾である。

もし、温度勾配がラメラの形成に重要な役割を果たしているのであれば、成長方向の結晶軸が糸の断面内で放射状に分布していなければならない。そこで、直径約100μのPE糸の切片を作り、これを10μ幅のslitに切片の中心をslitの中心線が通るように貼りつけ、X-ray microdiffractionを行つた。結果は第24図に示すようにb軸は全くランダムである。それゆえ、温度勾配下の結晶化が最も重要な因子とは考えられない。

6.2 分子配向下の結晶化

純粋に分子配向下での結晶化を実現するために、つぎのような実験を行つた。すなわち、直径0.3~0.8mm程度の糸状の試料を延伸装置に取り付けたまま、高温浴に入れて融解する。この時、試料は融解するが、表面張力のため流れ出さない。これをすばやく結晶化浴に入れ、試料の温度が浴の温度に等しくなり、しかも結晶化がまだ

第 22 図 温度勾配下で結晶化させる装置

第 23 図 温度勾配下で結晶化させたフィルムの X 線図形

第 24 図 ポリエチレン糸の cross section の slit による Microdiffraction

起つていない時期に延伸し、結晶化させる。もし、結晶化浴中に長く放置した後、伸張すれば、当然結晶化したポリマーを熱延伸したことになり、分子配向下で結晶化させた場合とは、本質的に異つた構造が得られる。そこで、あらかじめ同一試料について示差熱量計で結晶化挙動を調べ、結晶化浴中で試料自身が内部まで同一温度になるのに要する時間（試料の熱伝導率から計算で求めた値）内では、結晶化が開始しないように結晶化浴の温度を決めた。

この方法で得られた PE, PP 系の微細構造は、広角および小角の X 線散乱像によると、紡糸によつて得られた構造と本質的には全く同じであることが判明した。このことは分子配向下での結晶化が、紡糸中の結晶化を支配する第一の因子であることを暗示している。それゆえ、熔融紡糸過程を最も簡単な過程に還元すれば、分子配向下での結晶化過程と見なすべきである。なお、分子配向下で配向方向に垂直なラメラの出来る機構については、小林^{11,28)}の screw dislocation に基づく説、河合²⁹⁾の試論などあるが、いまだ定説とはなっていない。

7. おわりに

以上、ポリオレフィン系ポリマーの紡糸過程における構造形成について、実験事実を中心に述べて来たが、これらの構造の形成と紡糸の諸条件との結びつきについては、ほとんど触れなかつた。紡糸過程の理論的な解析と、構造形成に関する知識とを一つの体系にまとめることが、今後の課題であり、構造形成の分子論的機構に關しても、なお一層の基礎研究が望まれる。

また、ここで扱つたポリマーの特徴は紡糸過程に結晶化する点である。ナイロン-6、ナイロン-66、ポリエチレンテレフタレートなどは、現在生産に使われている紡糸条件（巻取速度 1000 m/min 内外）では、紡糸中に結晶化しないが、超高速紡糸では、分子配向による結晶化速度の増大が急冷効果を凌駕して、紡糸中に結晶化する領域が現われる。それゆえ、今後はこのようなポリマーについても、紡糸中の結晶化現象は重要な問題となるであろう。

文 献

- 1) A. Ziabicki and K. Kedzierska; *Kolloid-Z.*, 171, 51 (1960), 171, 111 (1960)
- 2) A. Ziabicki; *Kolloid-Z.*, 175, 14 (1960)
- 3) T. Manabe; *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 1097 (1964)
- 4) 加瀬, 松尾; 繊維学誌, 18, 188 (1965)
- 5) 西海; 繊維学誌, 18, 174 (1965)
- 6) 山田, 佐野, 南部; 繊維学誌, 22, 7 (1966)
- 7) G. Wilhelm; *Kolloid-Z.*, 208, 97 (1966)
- 8) A. B. Thompson; 'Fiber Structure' edited by J. W. S. Hearle and R. H. Peters, The Textile Institute, London (1963)
- 9) F. P. Chappel, M. F. Culpin, R. G. Gosden and T. C. Tranter; *J. appl. Chem.*, 14, 12 (1964)
- 10) 小林, 長沢; 第 15 回高分子学会年次大会講演要旨集, 169 (1966)
- 11) 小林, 長沢; 国際高分子化学シンポジウム講演, 京都 (1966)
- 12) 片山, 天野, 中村; 第 15 回高分子学会年次大会講演要旨集, 170 (1966)
- 13) 片山, 天野, 中村; 国際高分子化学シンポジウム

- 予稿集, VII-179 (1966)
- 14) 片山, 天野, 中村; 第 15 回高分子討論会講演要旨集, 65 (1966)
 - 15) 片山, 天野, 中村; 第 16 回高分子学会年次大会講演要旨集, 418 (1967)
 - 16) M. F. Culpin and D. Madoc-Jones; *J. Sci. Instr.*, 35, 28 (1959)
 - 17) J. L. Matthews, H. S. Peiser and R. B. Richards; *Acta Cryst.*, 2, 85 (1949)
 - 18) 瀬戸, 原, 田島, 宮地; 第 14 回高分子討論会講演要旨集, 784 (1965)
 - 19) 石塚, 松村, 小林, 堀尾; 工化誌, 65, 990 (1962)
 - 20) F. Khoury; *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 70 A, 29 (1966)
 - 21) F. J. Padden, Jr and H. D. Keith; *J. Appl. Phys.*, 37, 4013 (1966)
 - 22) P. H. Geil; *Polymer Single Crystals*, p. 215, Interscience, (1963)
 - 23) V. F. Holland and R. Miller; *J. Appl. Phys.*, 35, 3241 (1964)
 - 24) E. H. Andrews; *Brit. J. Appl. Phys.*, 10, 39 (1959)
 - 25) 藤原, 吉田; 第 12 回高分子学会年次大会講演要旨集, 112 (1963)
 - 26) K. Tanaka, T. Seto and Y. Fujiwara; *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 6, 285 (1963)
 - 27) 瀬戸; 高分子の物性 II, 小野木他編, 化学同人 (1965)
 - 28) 堀尾; 織学誌, 23, S128 (1967)
 - 29) 河合; 高分子, 15, 898 (1966)
- (昭和 42 年 7 月 12 日受理)

第9回藤原賞受賞候補者推薦ご依頼

財団法人藤原科学財団は、故藤原銀次郎翁が寄付された私財 1 億円を基金として、昭和 34 年に創設されたものであり、わが国科学技術の発展に卓越した貢献をされた方に昭和 35 年以来毎年 1 回賞状、賞牌及び副賞として 500 万円を贈呈して参りました。

今回、引続き第 9 回受賞候補者の募集をいたしますのでここにお知らせいたします。

なお、第 9 回選考委員は次の通りであります。

兼重寛九郎 (委員長), 高橋誠一郎, 久保亮五, 古賀逸策, 小林芳人, 野口弥吉, 星野敏雄

記

1. ご推薦の対象となるものは、理学、工学、農学、医学の各部門であります。
2. 被推薦者は、ほかに賞を受けられた方でも、また前に推薦された方でも結構です。
3. 被推薦者は原則として一人とし、共同研究者をあげねばならぬ場合はその理由を明記して下さい。
4. ご推薦は 1 件ずつに願います。
5. 推薦者は大学、研究機関、学会、協会など、個人 (連名を含む) でも差支えありません。
6. 要項書に研究業績を 8 百字以内で記入してお送り下さい。詳細な論文、参考資料は必要な場合にご提出を願いますゆえ、それまではお送り下さらないよう特にお願い申し上げます。
7. 受賞者の決定は昭和 43 年 5 月下旬とし、6 月 17 日 (月曜) 藤原銀次郎翁の誕生日に贈呈式を行います。
8. 用紙ご入用の場合は、当財団へご請求下されば早速お送りいたします。
9. 推薦要項書提出締切日 昭和 43 年 2 月 29 日
10. 推薦要項書送り先 東京都中央区銀座 4-3 (王子ビル)

財団法人 藤 原 科 学 財 団

電話東京 (561) 7736, 6161