(昭和41年3月31日受理)

ポリプロピレン繊維の延伸性に及ぼす分子量と分子量分布の影響

第3報 ネッキングと臨界しわ、および延伸応力-複屈折関係

旭化成工業株式会社繊維研究所 上出 健二・藤井 清

EFFECTS OF MOLECULAR WEIGHT AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION ON STRETCHING PROCESS OF POLYPROPYLENE FILAMENT. (PART III). NECKING PHENOMENA AND STRETCHING STRESS-BIREFRINGENCE RELATIONS.

By Kenji Kamide and Kiyoshi Fujii

(Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Co. Ltd.,

Ama, Takatsuki, Osaka, Japan)

This present paper intends to investigate necking phenomena occurring in stretching polypropylene filament and to study on stress-birefringence relations during stretching taking into consideration of the effects of molecular weight and molecular weight distribution.

Six kinds of polymer fractions ranging in molecular weight of 4.24×10^4 to 25.1×10^4 and unfractionated sample of molecular weight 18.0×10^4 were used. Samples were meltspun under same conditions except spinning temperature to get 30 denier filament.

Results obtained are summarized as follows:

(1) Necking is manifested very sharply with decrease of molecular weight and of stretching temperature.

(2) Transverse lines in the stretched filament are observed when stretching is sufficiently large almost close to its breaking point. The distance between neighbouring lines becomes far apart with rise in stretching temperature. Transverse lines becomes not clear with increase in molecular weight.

(3) Relationship between stress and birefringence strongly depends on molecular weight even under same stretching conditions. The force for molecular orientation increases remarkably with increase in molecular weight.

(4) Birefringence of filament increases with stretching stress up to the asymptotic value, $(\Delta n)_{\max}$. $(\Delta n)_{\max}$ for stretched filament at room temperature, at first, rapidly increases then decreases with increasing molecular weight. On the other hand, $(\Delta n)_{\max}$ at 120°C continuously increases with molecular weight. It holds that $(\Delta n)_{\max}$ at room temperature $< (\Delta n)_{\max}$ at 120°C for filament of same molecular weight.

(5) After stretching birefringence in filament was found to be reasonably constant over the time investigated in spite of fast relaxation of stress when the ends of filament is fixed at constant distance.

(6) Increase in molecular weight gives more pronounced degree of shrinkage in length when the stretched filament is kept at natural length.

(Received March 31, 1966)

1. 緒 言

合成繊維を延伸する場合ネッキングが起こることがしばしば認められていて、ネッキング現象についての研究

例も少なくない¹⁾。ポリプロピレンの未延伸糸を延伸しても一般にネッキングが発生する。本論文ではネッキング現象に及ぼす繊維の分子量と分子量分布の効果を観察した。また、ポリプロピレン繊維を延伸すると繊維の切

断直前に繊維軸に垂直な方向に縞模様が発生することを見出し、この縞発生に及ぼす延伸条件を検討した。更に前報^{2,3)}においては、延伸後一たん無張力の状態にもどした繊維についての複屈折度を延伸条件に関連づけて議論したが、実際の延伸過程を解析するためには、延伸過程の繊維の複屈折度を測定する必要がある。そこで、本論文では応力複屈折度の同時測定を行ない、延伸応力—複屈折度に及ぼす繊維の分子量の効果を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

分別物を前報²⁾に準じて紡糸して 30 デニールの未延伸糸を作り、これを試料とした。未延伸糸の粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ 、複屈折度、比重を Table 1 にまとめて示す。

2.2 ネッキング現象の観察

未延伸糸を、所定温度に保つてある加熱炉（ユニオン光学製中温加熱炉を改造したもの）の内部にとりつけてあるチャックで長さ 5 mm に固定し、伸長速度 2 cm/min で延伸して、発生するネッキングを拡大倍率 150 の顕微鏡下で観察した。なお加熱炉の温度制御には発振式自動温度調節計（千野製作所製、E 500 型）（制御幅 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内）を利用した。

2.3 延伸応力—複屈折度の測定

2.2 のチャックの一端にストレーンゲージ（100 g フルスケール，120 Ω ，東洋測器製）をつけ、延伸の際、発生する応力をディジタル表示型ひずみ測定装置（東洋測器製，MS--107 型）または電子管自動平衡式ひずみ記録計（東洋測器製，SS-7 D 型）で記録し、同時にレターデーション法により複屈折度を測定した。レターデーション測定のために、所定の延伸率で一たん変形を

Fig. 1. Plots of elongation force against stretch ratio in the cases of the stepwise stretching (●) and of the continuous stretching (○).

Fig. 2. Effects of molecular weight and stretching temperature on the necking behavior of polypropylene filaments.

停止し（約 1 min），測定後変形を加え次の所定の延伸率で再度変形を停止する段階的伸長を行なつた。発生応力として変形停止直前の応力の最大値をとり、この値を複屈折度に対応させた。このような測定を行なう場合、高延伸倍率における発生応力は連続延伸時のその延伸倍率に対応して発生する応力よりも、緩和のために低く出る可能性が考えられる。そこで、段階的延伸と連続的延伸のおおのこの場合の延伸応力—延

Table 1. Characteristics of polypropylene filaments

Sample No.*1	Fraction or unfraction	Molecular weight*2 $\bar{M}_v \times 10^{-4}$	Density*3	Birefringence $\Delta n \times 10^2$
NF 2-3	F	25.09	0.9035	0.49
NF 1-2	F	21.39	0.8980	0.61
UNF 1	UF	18.04	0.8958	0.69
NF 1-3	F	13.35	0.8891	0.20
NF 1-4	F	8.18	0.8912	0.49
NF 1-5	F	5.81	0.8924	0.20
NF 1-6	F	4.24	0.8970	0.48

*1 Filaments were prepared by melt spinning under same conditions (for example, die-dimension, output rate, cooling condition, winding velocity) except spinning temperature as described in the preceeding paper.

*2 Molecular weight $\bar{M}_v$ was determined from intrinsic viscosity $[\eta]$ for decaline solution at 130°C using the following equation

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.80}$$

*3 Density was measured by density column method at 35°C

伸倍率の関係を求めた。Fig. 1 に結果の一例を示すようにほぼ実験誤差の範囲内で2つの延伸方式が一致することを確めた。延伸された繊維長は0.02 cmの精度で測定した。

3. 実験結果

3.1 ネッキング現象

ネッキングの数例をまとめて Fig. 2 に示した。この場合、未だネッキングを起こさない部分が存在しているにもかかわらず、ネッキング部分は延伸の進行につれて、径が減少すると同時に複屈折度 Δn が向上した (Fig. 7 参照)。全体のネッキングが完結した延伸倍率を境に、ネッキング部分の径と延伸倍率の関係は2つの直線で近似できた (図省略)。

同一温度で延伸すると、糸の分子量が大きくなるにつれて、ネッキングの形は不明瞭になる。同一分子量の未延伸糸を温度をかえて延伸すると、延伸温度が高くなるにつれて、ネッキングは不明瞭になる。分子量が極端に小さい ($\bar{M}_v \approx 4.2 \times 10^4$) 繊維は、室温付近ではネッキングを起こさないでむしろ120°Cで延伸する際にネッキ

Fig. 3. Molecular weight dependency of A/B , where, A is the diameter of unstretched part and B that of necked part at stretching temperature 25°C (○) and 120°C (●)

Fig. 4. Stress-strain relationships for polypropylene filaments used in Fig. 2.

Fig. 5. Effects of molecular weight and stretching temperature on the appearance of transverse lines on the surface of highly stretched polypropylene filaments.

ングを起こす。分子量が大いほど、また温度が高いほど、ポリプロピレン球晶の全体的塑性変形が他の変形よりも起こりやすい⁴⁾ことから、ネッキング現象の延伸温度、分子量依存性が説明できる。延伸温度がガラス転移点⁵⁾より約100°C高くても延伸時にネッキングが発生するのが特長的である。分子量が極端に低い繊維を延伸すると、ネッキングを起こす以前にほとんど変形しないで、繊維が切断するのであつて、高温延伸ほどネッキングが明確になるわけではない。ネッキングの形の明瞭さをネッキング部の前後の繊維径の比で表現することができる。延伸倍率が2倍の時の例を Fig. 3 に示す。同時にネッキング発生の有無と応力-ひずみ関係の特異性 (ひずみの増加に伴つて、応力が一時的に減少すること) との間に非常に高い相関が認められた (Fig. 4)。

3.2 伸長破断直前に発生する臨界しわ

分子量範囲 $5.8 \times 10^4 \sim 2.14 \times 10^5$ の繊維をその破断伸度の97~98%まで延伸すると、繊維軸と直方方向に横じまが発生した。 $\bar{M}_v > 2.5 \times 10^5$ の繊維では発生するしわは明瞭ではなく、 $\bar{M}_v < 4.2 \times 10^4$ の繊維ではしわは全然発生しなかつた。しわは最初繊維の一部分に発生し、更にわずかに伸長するとしわはほとんど繊維全体に広がつた。ポリプロピレン繊維のよこじま現象はすでに、1, 2 報告^{6,7)} されているが、従来の研究は市販の繊維

Fig. 6. Replica of the surface of the highly stretched polypropylene filament of $\bar{M}_v = 8.18 \times 10^4$ on which transverse lines were observed by microscope (ref. Fig. 5).

の室温における切断後の観察が主であつて、横じまの発生を繊維の分子量と延伸温度に関連づけて検討した例はない。室温延伸における横じまの数例を Fig. 5 に示す。しまの間隔は $\bar{M}_v = 21.4 \times 10^4$, 8.2×10^4 , 5.8×10^4 の繊維に対応して、それぞれ平均 2.7, 3.5, 2.3, 2.2μ で分子量依存性は認められなかつた。延伸温度を上げると、横じまの線の幅が広がつて、繊維の光学的透過率が全体に低下した。臨界しわを発生した繊維表面の電子顕微鏡写真（レプリカ）（Fig. 6）から判断すると、しわは繊維の表面のフィブリル構造が乱れ、切断したための凸面である。偏光顕微鏡下で臨界しわを観察すると、しわは繊維の表面のみに現われ、繊維の内部には周期的な構造変化は全く認められなかつた（写真、省略）。この事実から臨界しわは繊維のフィブリル構造のやや不完全な周期的破断が繊維表面で起こると考えることができる。臨界しわは極く定性的には次のような原因にもとづいて発生すると説明される。熔融紡糸工程（他の紡糸法の場合も以下と類似の説明ができる）でフィラメントは紡口から押出され、冷却固化しながら巻取られるとき、先づフィラメントの表面が冷却され固化する。フィラメントは固化すると伸び変形によつて分子鎖の配向が起こるが、熔融状態では伸び変形によつては分子鎖の配向が起きにくい。固定点として働くもの（からみ合い点の一部）が少ない上に、熔融物の流動（のびの）では全変形の一部分にすぎない弾性変形部分だけが分子鎖を配向させる有効ひずみとして寄与するからである。従つて、繊維の表面部分のほうが配向度が高くなる。このため、未延伸糸の繊維軸の中心部分よりも表面部分がより低い破断伸度をもつてあろう。したがつて全体的な破断が起こる前に表面の破断が起こり、一度表面に局部的破断が起こると、以後の延伸によつて延伸方向に直角に破断面が成長する。これが横じわとして観察される可能性がある。上述の破断が発生すると、その周囲の局部の応力が緩和する、しかしある程度以上破断面から離れた所では

応力の緩和の効果が及ばないから、ある間隔で破断がほぼ周期的に発する。このしわの間隔は多分繊維の微細組織の特性を反映している。後述（3・3 参照）するように、分子量が極端に大きい繊維を室温で延伸する場合や分子量が極端に小さい場合複屈折度があまり向上しないうちに繊維が切断する。これらの繊維では臨界しわが発生しにくいから、臨界しわの発生は複屈折度（配向度）と密接な関連があることを示している。

3・3 延伸応力と複屈折度

延伸応力と複屈折度 Δn の関係の一例を Fig. 7 に示す。延伸倍率が 3~4 以下ならば、まだネッキングを起こしていない部分が残っているが、図にはネッキング部分の Δn をプロットしてある。 Δn は延伸によつて増加し、ほぼ一定値 $(\Delta n)_{\max}$ に漸近する。延伸応力- Δn 関係は延伸温度以外にも繊維の分子量によつて左右される。すなわち、ゴム弾性体とは異なり、結晶性高分子である繊維の配向度は単に延伸応力のみでは説明できない。無定形部分が結晶部分とは完全に独立して存在する場合（実際には熱処理によつて、無定形領域内の分子運動性が向上する⁵⁾ が、両者は完全には独立に存在しえな

Fig. 7. Plots of birefringence Δn against stretching stress during stretching polypropylene filaments at 120°C .

Similar relationships were obtained for 25°C -stretching. Master curves of Δn -stress relation could not be obtained for filaments differing in molecular weight. To attain the same magnitude of Δn , greater stress was needed for filaments of higher molecular weight.

い、無定形部分の分子鎖の配向とその領域を變形するに要する応力との間にはいわゆるゴム弾性論で導かれた理論式(応力と Δn との間に成立する分子量に無関係な関係)が成立するかも知れない(厳密には分子鎖のからみ合いと架橋点とを同一視できない)。しかし、ポリプロピレン繊維の Δn には結晶領域の配向度が大きく寄与する³⁾ から、変形応力のかかなりの部分は結晶の變形、回転に消費される。したがって、繊維の微細組織の微妙な変化によつて Δn と応力との関係は変化する。だから一般的には繊維の Δn を延伸応力で説明することはできない。Fig. 7 から明らかなように、分子量が大きくなると Δn -応力関係は高応力側にずれる。この傾向は 120°C 延伸の場合顕著で、同一延伸応力で延伸するとき、 Δn は低分子量物ほど大きく、同一 Δn にもたらすに要する力は高分子量物ほど大きくなる。この意味では分子量が小さいものほど延伸性がよい。 $\bar{M}_v = 4.2 \times 10^4$ をもつ繊維を延伸すると、 Δn がほとんど向上することなしに切断した。繊維を室温で延伸すると、 $(\Delta n)_{\max}$ はある分子量 (8×10^4) で極大になる。これに反し、120°C 延伸糸の $(\Delta n)_{\max}$ は $\bar{M}_v \geq 8 \times 10^4$ ではほとんど一定で、わずかに分子量とともに増加する傾向をもつ (Fig. 8)。 $(\Delta n)_{\max} - \bar{M}_v$ 関係は分子量分布によつて影響されない。室温では結晶が脆性破壊をしながら變形する^{2,4)} から結晶配向度は向上しにくい、120°C 延伸の際は均一な塑性變形によつて結晶が變形する²⁾ から、結晶配向度が向上しや

Fig. 8. Plots of $(\Delta n)_{\max}$ against molecular weight. $(\Delta n)_{\max}$ is defined as the maximum value of Δn , which is obtained in the process of stretching without break down of filament (ref. Fig. 7). Effects of molecular weight on $(\Delta n)_{\max}$ strongly depend on stretching temperature. Difference between fractions and unfraction do not influence on $(\Delta n)_{\max} - \bar{M}_v$ relations.

すい。このようにして $(\Delta n)_{\max}$ の温度による違いが説明できる。同一延伸倍率において、 $(\Delta n)_{\max}$ の大きなものほど大きな Δn を与えるが、延伸応力- Δn 関係が飽和型曲線であることから、高分子量繊維は本質的に室温延伸によつて配向度を向上させるのは困難である。なお、延伸倍率- Δn 関係は前報³⁾ の延伸冷却後自由放縮させた繊維のそれとはかなり異なる。これは延伸浴や延伸

Fig. 9. Time dependence of Δn and stress of the stretched filaments which are held at constant length at 25°C. The stretch ratio is indicated in parenthesis on the curve.

Filament is stretched up to the predetermined stretch ratio and thereafter held at constant length. Δn is almost constant, on the other hand, the force decreases rapidly to its equilibrium value with time. The characteristic behavior, just mentioned above, is observed even in the case of 120°C-stretching.

Fig. 10. Variation of Δn with time for stretched polypropylene filaments (stretch ratio; 4) in the natural state of zero tension.

Δn slightly decreases in natural state attained by changing the length of filament to maintain at zero tension state. Decrease in Δn qualitatively correspond to decrease in length and may be interpreted by the disorientation of polymeric chains in amorphous phase.

Fig. 11. Molecular weight dependence of shrinkage in length for the stretched filament at 25°C. The stretch ratio is shown on the curves (ref. Fig. 12).

The original length of filament is 5 mm. Shrinkage in length increases with molecular weight and with stretch ratio, however, the shrinkage expressed in percent relative to the stretched length decreases with increased stretch ratio at 25°C.

後の熱履歴の違いのためである。

25°C 延伸変形後、繊維長をそのままに固定し、 Δn と応力の経時変化を調べた (Fig. 9)。延伸応力は急速に緩和して延伸終了後 10 min 以内ではほぼ一定値 (残留応力) に達する。ゴム弾性体では応力と Δn の経時変化には密接な関係があるが、繊維の Δn は応力と全く無関係に経時的に変化しない。応力の緩和が無定形領域の無配向化を伴うならば、必然的に Δn の経時的減少が認められるはずである。無定形領域の Δn への寄与の割合は小さくても、 Δn の緩和は実験的に測定できる程度である。したがって、繊維の応力緩和機構として別の機構を考えなければならない。延伸後直ちに繊維の両端を自由にして Δn の経時変化を測定すると、延伸温度にかかわらず、低分子量繊維では Δn の経時変化はわずかであるが、高分子量繊維の Δn は経時的に減少する (Fig. 10)。

Δn の経時変化の分子量依存性は、自由収縮率が高分子量物ほど大きくなる (Fig. 11) ことから定性的に説明できる。なお、繊維の収縮性に関しては別に報告する⁸⁾。

4. 総 括

ポリプロピレン繊維を延伸する際のネッキング現象、臨界しわと延伸応力-複屈折度関係を調べた。その結果、

(1) ネッキングは分子量が小さいほど、延伸温度が低いほど明瞭である。

(2) 繊維が切断する直前において、繊維軸に垂直方向に平行な、間隔 2μ のしわが発生した。しわの幅は延伸温度が高いと広くなり、分子量が大きくなると臨界しわは不明確になった。

(3) 延伸応力-複屈折度関係は分子量によって異なつた。複屈折度は応力の増加につれて飽和値 $(\Delta n)_{\max}$ に近づいた。

(4) $(\Delta n)_{\max}$ は室温延伸よりも 120°C 延伸の場合が大きく、室温延伸の場合ある分子量で $(\Delta n)_{\max}$ は極大を示した。120°C で延伸すると $(\Delta n)_{\max}$ は分子量とともに漸増した。

(5) 延伸後繊維長を固定しておくと、延伸応力は緩和するのに反し、複屈折度はほとんど変化しなかつた。

【付記】 本論文の発表を許可された旭化成工業(株)繊維研究所長諏訪博久理事、絶えずご鞭撻をいただいた同所次長池田佐喜男博士にお礼申上げる。また電子顕微鏡写真をとって下さった中村禎作氏に感謝する。

文 献

- 1) 例えば斎藤信彦, 河合弘迪, 角戸正夫編; 高分子の構造と物性 (丸善) p. 211 (1963)
- 2) 上出健二, 稻本義彦, 藤井 清; 織学誌, 23, 86 (1967)
- 3) 上出健二, 稻本義彦, 大野邦夫; 織学誌, 23, 269 (1967)
- 4) 上出健二, 星野津ぎ江; 織学誌, 22, 408 (1966)
- 5) 上出健二, 真田昌彦; 高分子化学, 23, 481 (1967)
- 6) R. J. E. Cumberbrich, J. Dlugosz, J. E. Ford; *J. Text. Inst.*, 52, T 513 (1961)
- 7) J. E. Ford; *J. Text. Inst.*, 54, T 484 (1963)
- 8) 上出健二, 藤井 清; 織学誌, 投稿予定