(昭和51年9月27日受理)

ポリプロピレン繊維の高速紡糸

東京工業大学工学部 清水二郎・鳥海浩一郎*・今井義隆

HIGH SPEED MELT SPINNING OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE FIBRES

By Jiro Shimizu, Koichiro Toriumi* and Yoshitaka Imai

(Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguroku, Tokyo, Japan)

An experimental study of the variation in orientation and mechanical properties in isotactic polypropylene fibres with high speed melt spinning conditions especially take up velocities has been carried out.

The orientation factors in spun fibres were computed from density, birefringence and X-ray scattering measurements, and compared with mechanical properties measured from tensile testing.

The following results are obtained:

1) High speed melt spinning of isotactic polypropylene produced higher oriented fibres than from normal melt spinning. The fibres, however, could be strained above 350% and the initial Young's modulus were below 47g/d.

2) The initial Young's modulus was rapidly increased at the birefringence of 0.019. This birefringence was almost equivalent to about 3,000m/min of take up velocity. In this region, the spun fibres were characterized by the disappearance of the yielding point in stress-strain relations.

3) It was defined the melt spinning with the take up velocities above 3,000m/min as the high speed spinning of isotactic polypropylene. When the take up velocities were low, the density and the birefringence of the fibres were both dependent on spinning temperature, but in the high speed spinning, the birefringence of the fibres was no longer dependent on spinning temperature. The density of the fibres was still dependent on spinning temperature or cooling rate, but was constant for the increase in the take up velocities in the region of the high speed spinning.

(Received September 27, 1976)

1. 緒 言

熔融紡糸されたポリプロピレン繊維の機械的性質や配向構造と紡糸条件との関連についての研究は今までいくつか報告されているが^{1)~4)}、これらの研究結果によると、X線のまたは光学的に測定された配向度は未延伸フィラメントであっても比較的大きく、またその値は紡糸ドラフトよりむしろ紡糸速度勾配や冷却速度により多く依存する事が明らかにされている。この結果は紡糸速度をより高速にする事によって、より高配向度のフィラメントを紡糸出来る可能性を期待させるものである。

著者らは先にエア・ジェット・ノズルを用いてポリブ

ロピレン繊維の高速紡糸実験を行ない⁵⁾、4,000m/min程度の紡糸速度まで行なえたが、得られたフィラメントの複屈折は 25×10^{-3} 程度で、ポリプロピレンの高配向延伸試料について通常測定される $33 \sim 35 \times 10^{-3}$ と比較すると低く、引張り試験の結果でもその伸度は3~400%と、無配向試料と高配向延伸試料の中間的性状であった。

本研究は高速で回転するポビンに直接フィラメントを巻取る事によって高速紡糸を行ない、紡出フィラメントの光学的複屈折率やX線を用いて配向度を求め、これらと紡糸条件、主として紡糸速度との関連について検討した。

2. 実 験

2.1 試料

市販のアイソタクティック・ポリプロピレン(MFI=9)を用いて既報⁵⁾の高速紡糸装置により紡糸した。

135℃デカリン溶液により測定した固有粘度は1.7であ

*現在の所属：信州大学繊維学部，長野県上田市常田3-15-1

Present address: Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Ueda City, Nagano Prefecture, Japan

Table 1 Spinning conditions (1)

Mass flow rate (4 holes)	g/min	9.2	9.2	9.1
Melting temperature	°C	250	250	270
Quenching conditions				
Air temperature	°C	-7	15	20
Air velocity	cm/sec	80	80	80
Take up velocity	m/min	1,000-7,000	1,000-5,000	1,000-6,000

Table 2 Spinning conditions (2)

Mass flow rate (4 holes)	g/min	9.2	9.2	9.1	8.9
Melting temperature	°C	230	250	270	290
Quenching conditions					
Air temperature	°C	4	4	4	4
Air velocity	cm/sec	80	80	80	80
Take up velocity	m/min	1,000-3,000	1,000-3,000	1,000-3,000	1,000-3,000
			5,000	5,000	5,000

った。

2.2 紡糸条件

紡糸条件は表1及び表2に示す。2つの系列についての条件は表1が主として紡糸速度の影響について検討するため、表2は主として紡糸温度について検討するために選んだ。

2.3 測定方法

a) 紡出されたフィラメントの一部を紡糸後直ちにイソプロパノール-エチレングリコール系により調整した25℃±0.5℃の密度勾配管中に投入し、密度を測定した。

b) 複屈折率は、偏光顕微鏡によりNa-D線(波長589mμ)の光源下でベレックのコンペンセーターにより測定した。この時、同時にフィラメントの直径を測定し、紡糸条件から計算される直径と比較して設定された紡糸速度で巻取られている事を確認した。

c) 強伸度及び初期弾性率

強伸度及び初期弾性率はテンション引張試験機により試料長20mm、引張り速度100mm/minで行なった。

d) X線回折像及び回折強度

表2の実験については得られた繊維のX線広角回折像を撮影した。X線回折装置は理学電気製でNiフィルター付Cu Kα線、40kV、20mAで30分露光した。

表1の紡糸条件のうち紡糸温度270℃の試料についてはポリプロピレン単斜晶の(110)面及び(040)面の反射について回折強度曲線を得た。

3. 結果と考察

3.1 紡糸速度の影響

図1は表1に示した各紡糸条件における巻取速度と紡

糸フィラメントの密度の関係をプロットしたものである。吉原⁷⁾によれば、紡糸未延伸糸の密度は巻取張力が増大するにつれ急激に増大し、0.901g/cm³付近の値に落ちつくとしているが、本実験の結果は各紡糸条件により密度は異なるが、巻取速度の増加につれて一定値に飽和していく。紡糸の他の条件が一定の場合、巻取速度の増加は巻取り張力の増加をもたらす事からすれば、この結果は妥当である。また冷却速度がより大きい方が(本実験では冷却風温度が低い方が)密度は大きいという結果もこれまで報告された結果と一致している⁸⁾。図2は同じ紡糸条件における巻取速度と複屈折率の関係をプロットしたものであるが、密度の場合と異なり、紡糸条件による差は表1の温度範囲ではあまりみられない。これはこれまで言われて来た通常の紡糸速度の実験結果とは異なっているがこれに

ついては後述する。

図3は熔融温度250℃、冷却風温度-7℃で紡糸した試料の引張り試験の結果得た応力-伸長曲線を巻取速度をパラメーターとしてプロットしたものである。1,000m/minの巻取速度で紡糸した試料は明瞭な降伏挙動と2次降伏を示しているが、巻取速度を増加するにつれ、これらは不明瞭になり、4,000m/min以上では降伏点は消失する。つまり低速紡糸時における低配向未延伸糸特有の応力-伸長曲線から、高配向延伸糸のそれに相似変形した形に変わり、紡糸速度の増加につれて応力は増大し、伸長は減少するような形に変わっていく事がわかる。石塚らの方法²⁾に従って、初期ヤング率と複屈折の関係を各紡糸条件についてプロットすると(図4)、複屈折率が約

Fig. 1 Relation between density and take up velocity at the spinning conditions indicated in Table 1.

Melting temp.	Cooling air temp.
---x--- 250°C	-7°C
---o--- 250°C	15°C
---Δ--- 270°C	20°C

Fig. 2 Relation between birefringence and take up velocity.

Melting temp.	Cooling air temp.
--x-- 250°C	-7°C
--○-- 250°C	15°C
--△-- 270°C	20°C

Fig. 3 Stress-strain relations plot for various take up velocities. Melt temperature is 250°C and cooling air temperature is -7°C.

Fig. 4 Plots of initial Young's modulus versus birefringence are fitted in two straight lines. One is already showed by Ishizuka²⁾, and the other fitted over 0.019 in birefringence have a greater incline than former. Straight line is the data by Ishizuka.

19×10^{-3} 以下の所では石塚の示した直線とほぼ一致するが、複屈折率がそれ以上の所では勾配がより急な直線上にのっている事が示される。またこの直線の延長上において、 33×10^{-3} の複屈折率に相当する初期ヤング率は約 80 g/d となり、本実験で用いたのと同じポリプロピレンの無配向試料を6倍に熱延伸(120°C)して得た延伸糸の値に一致する。

熔融温度 270°C、冷却風温度 20°C で異なる巻取速度で紡糸した試料について、その単斜晶の(110)面と(040)面の回折強度曲線を測定し、これからWilchinsky⁹⁾の計算法に従って、以下の式より結晶のc軸配向度 f_c を計算した。

$$\langle \cos^2 \delta \rangle = 1 - \frac{(1 - 2 \sin^2 \rho_2) \langle \cos^2 \phi_1 \rangle - (1 - 2 \sin^2 \rho_1) \langle \cos^2 \phi_2 \rangle}{\sin^2 \rho_1 - \sin^2 \rho_2} \quad (1)$$

$$f_c = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \delta \rangle - 1) \quad (2)$$

$$\rho_1 = 72.5^\circ \quad \rho_2 = 0^\circ \quad (3)$$

ただし、 $\langle \cos^2 \phi_1 \rangle$ 、 $\langle \cos^2 \phi_2 \rangle$ はそれぞれ(110)面、(040)面の回折強度曲線から計算した平均自乗配向角の余弦である。b軸の配向度 f_b は(040)面の回折強度から上の $\langle \cos^2 \phi_2 \rangle$ から次のように計算される。

$$f_b = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi_2 \rangle - 1) \quad (4)$$

Fig. 5 Change in the orientation function for polypropylene fibre with take up velocity. (○); F_c , (△); F_{a^*} , (+); F_b , mean respectively orientation of C-axis, assumed axis vertical to C and B axes, and B-axis.

アイソタクティックポリプロピレン単斜晶のb軸, c軸は直交するが, a軸は他の2軸と直交しないのでa軸の配向度は簡単には計算できない。そこで北尾らの行った方法³⁾に従って, 次の式を満たす便宜的な軸 a^* を考え, この式と, 先の f_c , f_b とから f_{a^*} を求めた。

$$f_{a^*} + f_b + f_c = 0 \quad (5)$$

図5は以上の計算結果を各巻取速度に対してプロットしたものである。結晶のc軸配向度は巻取速度と共に増

加するが, 3,000m/min付近からほぼ一定になっている。c軸配向度の増加する原因は配向分布そのものが鋭くなる事と同時に, c軸配向結晶と a^* 軸配向結晶の存在比の変化, つまり a^* 軸配向結晶の割合が巻取速度の増加に伴って減少する事にもある。図1において密度, 従って結晶化度が3,000m/min付近からほぼ一定になる事とこの図5の結果とから, 高速域では結晶配向度の複屈折率への寄与は紡糸速度によらずほぼ一定になっていることが知られる。また f_b が大きいという事実から2つの結晶相, つまりc軸配向品と a^* 軸配向品がそれぞれ自身ではかなり高度に配向している事が推定できる。

以上のように, 巻取速度3,000m/min以上で紡糸した場合に, 紡出されるフィラメントの性状は応力-伸長特性からはある程度延伸された延伸糸の特性に近いが, 内部構造は a^* 軸配向結晶の存在等, ポリプロピレンの紡糸未延伸糸の構造と本質的に同じである。

3.2 紡糸温度の影響

アイソタクティック・ポリプロピレンを高い温度で紡糸するか, または低分子量のポリマーを紡糸する時, その紡出未延伸糸は密度が小さく, 配向(一般に複屈折率)も低くなる事, すなわちその構造は非晶とスメクティック・パラクリスタルによりほとんど構成される。一方, 紡糸温度が低いまたは分子量が大きい時には分子のからみ合いの影響で紡出糸は比較的高い密度と配向を持つ

Fig. 6 Photograph of X-ray scattering for polypropylene fibre spun by condition showing in Table 2.

事が知られている⁷⁾。表2に示すように他の条件は一定にして紡糸温度だけを変えて紡糸したフィラメントのX線回折像写真を巻取速度1,000m/min, 5,000m/minについて示した(図6)。同図より, 1,000m/minで紡糸した場合には紡糸温度が高くなるにつれ, 結晶の配向は低くなる。特に, 290℃では明らかにパラクリスタルの存在を示している。一方, 5,000m/minで紡糸した場合には明確なパラクリスタル構造を示すようなX線像はすくなくとも本実験の範囲では見い出せなかった。図7は紡糸温度が異なる場合の複屈折率の変化を巻取速度をパラメーターとしてプロットしたものであるが, この場合も1,000m/minで紡糸した場合は, 明らかに紡糸温度が高くなると, 複屈折率は小さくなっている。一方, 3,000m/min, 5,000m/minで紡糸した場合には紡糸温度にはよらず複屈折率はほとんど一定の値を示している。密度は紡糸温度が高くなると, 紡糸速度に関係なく低くなる(図8)。すなわち, 高速域では高温ほど非晶配向の方が結晶配向よりも複屈折に大きく寄与していると考えられる。

吉原⁷⁾は紡糸条件により, 紡出フィラメントの密度0.895 g/cm³を境に, これより密度の大きい(高密度・高複屈折率)未延伸糸と密度が0.895 g/cm³より小さい(低密度・低複屈折率)未延伸糸が得られるとしているが, 本実験の結果でも, 密度が0.895 g/cm³より大きいのか小さいかで分類すると, 両者の性状の違いは吉原の結果と一致する。しかしながら複屈折率そのものの値は吉原の結果

Fig. 7 Birefringence-melt temperature plot for different take up velocities, that is, 1,000m/min (○), 3,000m/min (×), and 5,000m/min (△).

Fig. 8 Density-melt temperature plot for different take up velocities, that is, 1,000m/min (○) and 5,000m/min (△).

Fig. 9 Stress-strain relations plot for various take up velocities. Melt temperature 290°C and cooling air temperature 4°C. Dotted line is that of 1,000m/min showing in Fig. 3.

よりずっと大きい。

先に述べたように, 応力-伸長曲線における降伏点の不明瞭化, ないし消失を高速紡糸範囲においてのフィラメントの特徴と考えれば, 290℃で紡糸したフィラメントは巻取速度3,000m/minでその特徴を表わす(図9)。図3に示した紡糸条件では3,000m/minでは二次降伏点の存在が示されている。図9には比較のため270℃, 1,000m/minで紡糸したフィラメントの応力-伸長曲線を示したが, 当然の事ながら, 高温で紡糸した方が低密度, 低配向フィラメントの特徴を示している。

以上の実験結果から, 次の事が推定される。分子量が

小さいかまたは高い紡糸温度で紡糸する場合には、紡糸速度が小さい範囲では、密度・複屈折率は小さいが、巻取速度の増加に対してこれらの増加は急である。3,000 m/min以上の速度になると、複屈折率も結晶の配向度もあまり変化しなくなる。一方低い紡糸温度で紡糸する場合には低速域ですでにある程度高い密度と複屈折率を持つが、紡糸速度の増加に対するこれらの変化はより緩やかで、高速域になると紡糸温度が高い場合と本質的に変わらないフィラメントになっている。

このような紡糸条件の違いが紡糸張力に与える影響を見ると、紡糸速度が低い時、伸長変形によって発生する張力寄与分が大きく、紡糸温度が高ければ張力は低く、温度が低ければ張力は大きい。しかしながら紡糸速度が増加すると、張力に対する空気抵抗の寄与分が増し、従って紡糸温度の違いによる張力の差は相対的に小さくなる。その結果、紡糸温度による複屈折の差は明らかでなくなる。

4. 結 論

アイソタクティック・ポリプロピレンの高速紡糸実験を行ない、以下の結論を得た。

1. アイソタクティック・ポリプロピレンの高速紡糸により通常の紡糸速度で紡糸するより配向度の大きい繊維が得られた。しかし実験された全範囲にわたって紡出されたフィラメントの特徴は半延伸糸的であり、例えば伸度は350%以上あり、初期弾性率は47g/dとかなり低いものであった。

2. 紡糸速度が3,000m/min以上の速度で、また複屈折率が 19×10^{-8} 以上になると、フィラメントの応力-伸長曲線中で降伏点が不明瞭になり、または消失した。またこの範囲では、複屈折率の初期ヤング率に対する比が変化する。従って、紡速3,000m/min以上の範囲を高速紡糸の効果が顕著に現われる範囲と結論した。

3. 巻取速度が低い時には、紡糸温度の上昇によって高密度高配向糸から低密度低配向糸にかわるが、高速紡糸の範囲では、紡糸温度の増加に関わらず、密度に多少の差はあっても本質的には同等の高配向糸が得られた。

最後に、ポリプロピレン試料の供給につき御便宜を戴いた宇部日東化成および日東紡、X線回折につき御協力下さった繊維高分子研究所、坪井、金綱、栗田氏に感謝する。

文 献

- 1) 石塚; 織学誌, **18**, 189, 194, (1962)
- 2) 石塚; 織学誌, **18**, 488, (1962)
- 3) T. Kitao, S. Ohya, J. Furukawa, S. Yamashita; *J. Poly. Sci. Poly. Phys.*, **11**, 1091 (1973)
- 4) 清水, 島崎; 織学誌, **29**, 205, (1973)
- 5) 清水, 渡辺, 島海; 織学誌, **30**, 53, (1974)
- 6) 清水, 島海, 玉井; 織学誌 **33**, 208 (1977)
- 7) 繊維学会編; 「繊維の形成と構造の発現(III)」, 化学同人, p73 (1971)
- 8) S. Kase, T. Matsuo; *J. Appl. Poly. Sci.*, **11**, 251 (1967)
- 9) Z. W. Wilchinsky; *J. Appl. Phys.*, **31**, 1969 (1960)