(昭和 62 年 8 月 31 日受理)

PET 超高速紡糸における繊維構造形成過程

帝人株式会社繊維加工研究所 藤本和士・庵原耕一
大脇新次・村瀬泰弘FORMATION OF FIBER STRUCTURE DURING HIGH-SPEED
SPINNING OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)By Kazushi Fujimoto, Koichi Iohara, Shinji Owaki
and Yasuhiro Murase(Fiber and Textile Research Laboratories, Teijin Ltd.,
3-4-1, Minohara, Ibaraki-shi, Osaka, Japan)

High-speed spinning of poly(ethylene terephthalate) has been carried out for take-up velocity up to 10000m/min in order to investigate the process of fiber structure formation. The temperature and diameter of fibers were measured along spinline using optical methods. The birefringence and the X-ray diffraction pattern of the filaments taken-out by trapping in spinline were estimated. In the case of 8000m/min, molecular orientation begins to increase near by the end of necking, where spinning stress is on the order of 10^8 dyn/cm². The molecular orientation of surface layer of fibers precedes to that of central layer. The temperature of fibers along spinline increased below the end of necking. This indicates that crystallization proceeds immediately after the end of necking. The process of growth of fiber crystals during high-speed spinning has been discussed.

(Received August 31, 1987)

1. 緒 言

熔融紡糸過程で繊維構造がどのように発現していくかに関しては興味ある問題であり、構造論的な立場から多くの研究がなされてきた。例えば結晶性の高いポリオレフィン、特にポリエチレン、ポリプロピレン等に関しては、片山ら¹⁾による X 線を使用した紡糸中の直接測定を初めとして、応力下での結晶化について先駆的な優れた研究がなされている^{2,3)}。

これに対し、ポリエチレンテレフタレート (PET) のような結晶化速度の遅いポリマーにおいては、巻取速度 1000m/min 程度の低速熔融紡糸を行っても結晶化は起らない。従って、構造形成過程については分子配向に関する検討⁴⁾等にとどまっていた。しかしここ十数年、高速ワインダーの発達に伴い、PET の高速紡糸に関する研究も数多く報告されるようになり、巻取速度 5000 m/min 程度から配向結晶化することが明らかとなった。

ただし、その内容は巻取り繊維の微細構造について言及したものが多く、巻取速度も 5000~6000m/min の場合が大半である。

我々は、前報⁵⁾において巻取速度が最高 10000m/min に至る熔融紡糸を検討し、高速紡糸に特有のネッキング挙動について報告した。その中でこの様な超高速紡糸においては、ネッキング開始時に配向、結晶化していないことを明らかにした。それでは超高速紡糸の場合、繊維構造が紡糸中のいずれから形成され始めるかが次の問題となる。

本報告では、紡糸中で糸温度、糸径及び紡糸応力等の測定を行ない、この結果を基に超高速紡糸における構造形成過程について考察した。

2. 実 験

2.1 紡 糸

PET (ポリマー固有粘度; 0.64 dl/g) を使用し、表 1

Table 1 Spinning conditions.

Intrinsic viscosity (dl/g)	0.64
Molecular weight	17700
Spinning temperature (°C)	300
Through-put rate (g/min)	6.2
Nozzle L/D (mm)	0.6/0.3
Take-up velocity (m/min)	4000~10000

の条件に基づき巻取速度 4000~10000m/min で高速紡糸を行なった。

2.2 繊維径

紡糸中の繊維径の変化は、Zimmer 社製外径測定器により前報⁶⁾と同様の方法で測定を行なった。

2.3 糸温度

紡糸中の糸温度については前報⁶⁾と同じ赤外放射温度計により非接触で測定した。本温度計の構成、糸径補正方法に関しては別報^{6,7)}に詳述した。

2.4 挟み取り

紡糸走行中のフィラメントを図1に示すような挟み取り器によりサンプリングし、そのフィラメントについてX線回折測定、複屈折測定、干渉顕微鏡観察等を行なった。

2.5 X線回折

挟み取りサンプルの広角X線写真の撮影には、理学電機社製X線発生装置(Ru-300)によるCuK α 線を線源とし、マイクロウエカメラ(コリメター 100 μ m ϕ)を使用した。撮影条件は、50 kV, 250 mA, 4 時間である。

Fig. 1 Trapping instrument for taking-out a filament in spinline.

また、広角回折強度曲線は同社製X線発生装置(RAD-ⅢA)にPSPCシステムを組み合わせて測定した。見かけの結晶サイズは(100), (010), ($\bar{1}$ 05)面反射を用いて次に示すScherrerの式⁸⁾より求めた。

$$L_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta_{hkl}$$

ここで、 L_{hkl} は(hkl)面に垂直方向の結晶サイズである。 β は反射プロファイルの半幅幅で実測値 β_M 、装置定数を β_E として $\beta = \beta_M - \beta_E$ から求めた。また、Kは定数で0.94、 θ はブラッグ角、 λ はX線の波長1.5418Åである。

2.6 屈折率・複屈折

Carl Zeiss Jena 社製干渉顕微鏡インターファコを使用し、フィラメント断面内の屈折率干渉縞の変化を観察した。浸液は α -ブロムナフタリンとオリーブ油の混合液を用いた。

また、オリンパス製偏光顕微鏡(Na-D線)を使い、セナルモ法により複屈折の測定を行なった。

2.7 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルはKBr錠剤法により試料を作成し、日本分光工業(株)製FT-IR3型赤外分光器を用いて測定した。測定結果より、fold成分を反映する988 cm⁻¹における吸光度 I_{988} と内部基準バンドである795 cm⁻¹の吸光度 I_{795} の比(I_{988}/I_{795})を求めた。

3. 結 果

3.1 紡糸冷却過程

紡糸過程におけるフィラメントの表面温度を赤外放射温度計により非接触で測定した。その結果を図2に示す。巻取速度は4000及び8000m/minである。

Fig. 2 Fiber temperature measured along spinline spun at 4000 and 8000m/min.

4000, 8000m/minとも、口金下100 cm程度までは同様の冷却プロフィールをたどる。8000m/minの場合、ネッキング開始以降の細化変形に伴い、糸温度は急激に低下する。しかし、ネック終了点付近より低下が緩慢になり、ネック終了点下流約20 cmの間で糸温度は若干上昇している。これに対して4000m/minの場合、口金からの距離に対して糸温度は単調に減少するのみである。

図3は8000m/minの細化データを基に結晶化を考慮せず前報⁵⁾と同様にして熱収支式より冷却過程を計算した結果である。同図において実測値と計算値を比較すると、ネッキングが終了する位置まで両者はよく一致しているが、その下流で違いが生じている。このことから、8000m/minにおけるネック終了点下流での糸温度上昇は結晶化に起因するものであり、結晶化発熱と糸の冷却とのバランスにより現われたと考えられる。清水ら⁹⁾も6000m/minにおいて、ネッキング終了点以降における糸温度の上昇を観察している。

以上のことから、超高速紡糸における結晶化はネック終了点付近から開始し、終了点下流20 cm程度の間で急激に進行していることが示唆される。

3.2 繊維構造形成過程

図4には、巻取速度8000m/minにおける繊維径、紡糸張力、複屈折および広角X線図形の変化を、先に示した糸温度のデータに合わせてプロットした。ただし、複屈折、X線写真に関しては紡糸走行中のフィラメントを挟み取りし、測定を行なったものである。紡糸張力については前報⁵⁾と同様に細化終了点以降を実測し、その値を基に紡糸運動収支式から計算を行なった。また、4000m/minにおける同様のプロットを図5に示す。

両者を比較してみると、4000m/minの場合、分子配向は糸径60

μm (糸速2000m/min) 付近から上昇し始め、この点における紡糸張力は 10^7 dyn/cm^2 オーダーである。その後、数十cm下流にわたって配向が上昇し、細化終了と共に Δn もほぼ飽和している。

それに対し8000m/minの場合、ネッキングがほぼ終了する糸径 $35 \mu\text{m}$ (糸速5500m/min) 付近より配向の

Fig. 3 Comparison of measured and calculated temperature of fibers along spinline spun at 8000m/min.

Fig. 4 Profiles of diameter, temperature, spinning stress, birefringence and WAXD measured along spinline spun at 8000m/min.

Fig. 5 Profiles of diameter, temperature, spinning stress and birefringence measured along spinline spun at 4000m/min.

上昇が見られる。また、その点における紡糸張力は 10⁸ dyn/cm² オーダーであり、4000m/min に比べ、紡糸張力がかかなり大きくなった時点で初めて Δn が上昇する。ネッキング終了点における Δn は約 0.04 と巻取り糸の 30 数%にしか達しておらず、ネッキング終了点下流 10 数 cm の間で Δn は約 0.11 まで急激に上昇する。

ポリマーの細化変形過程における複屈折と応力との関係は、浜名ら⁴⁾が比例関係を見出しているが、高速紡糸ではこの関係が崩れている。すなわち、巻取速度が速くなるに従い、分子配向が上昇し始める点における応力は大きくなり、また変形終了後の配向の上昇が著しい。

このような分子配向の急激な上昇は、大きな応力に呼応した配向結晶化により、ネック終了点以降で構造が一気に形成されるためだと思われる。

また、8000m/min における挟み取り糸の広角 X 線写真を見ると、ネック終了点上流 8 cm では非晶ハローを

示すのみであるが、ネック終了点になると非晶ハローの中に極めて微少な結晶散乱スポットが現われる。さらに、ネック終了点下流 3, 7 cm と結晶が成長していき、16 cm 下流に至っては結晶が充分発達していることがわかる。

3.3 Skin-core構造

巻取速度 6000m/min で挟み取りを行なったフィラメントについて、ネック終了点前後の屈折率分布による干涉縞(繊維軸方向)の変化を観察した。その結果を図 6 に示す。干涉縞の変化は繊維表層部から始まり、紡糸線下流へ行くに従い次第に内部へ及んでいく。すなわち、分子配向は冷却及びそれに伴う応力集中により繊維表面から先に上昇し、それに次いで内部も上昇する。6000m/min の場合、巻取られた繊維は比較的断面均一配向である。しかし、7000~8000m/min 以上の超高速紡糸の場合は配向し

た表層部への応力集中が強いため、内層部は非晶のまま凍結され、よく知られた Skin-core 2 層構造¹⁰⁾になる。

3.4 ネッキング急冷糸の構造

紡糸走行中のフィラメントについて、ネック終了点以降の各点を、図 7 に示す装置によって急冷凍結させながら巻取り、その巻取り糸について構造解析を行なった。この場合、紡糸走行フィラメントの繊維構造を急冷点で完全に凍結しているとは言い難い。しかし、各急冷点の巻取り糸の構造変化は、紡糸過程中的構造形成過程に關する傾向をある程度反映しているものと考えられる。図 8 に 8000m/min における各急冷点での L_{100} , L_{010} をプロットする。また比較として、紡糸中急冷することなく 6000~10000m/min で通常に巻取ったフィラメントの結晶サイズも示した。

ネック終了点付近を急冷したサンプルの結晶サイズはかなり小さいが、急冷点を紡糸線下流 (2~20 cm) ヘシ

Fig. 6 Transverse interference patterns of refraction of fibers parallel to a direction of fiber axis spun at 6000m/min.

Fig. 7 Apparatus for quenching filament in spinline.

フトするのに従い次第に結晶は発達していき、最終的には急冷を行わない巻取り糸と同じサイズとなる。

さらに、急冷点を紡糸線下流へシフトさせたときの L_{100} と L_{010} の発達を比べてみると、ネック終了点付近を急冷したサンプルほど L_{100} が L_{010} に比べ相対的に大きい。このことは、紡糸過程では(100)面、すなわちベンゼン環のスタッキング方向に先ず結晶が大きくなることを示唆する。

それに対し、急冷を行わない通常の巻取り繊維の場合、6000m/minでは L_{100} が相対的に小さく、巻取速度の上昇とともに L_{100} の比率が大きくなっている。

Fig. 8 Crystallite size in the direction normal to (100) and (010) planes. ○; Filaments quenched below the end of necking at a take-up velocity of 8000m/min. ●; Filaments wound at various take-up velocities without being quenched.

3.5 結晶層厚

巻取速度 6000~10000m/min までの巻取り糸における(105)面の結晶サイズの変化を図9にプロットした。巻取速度の上昇に従い L_{105} は大きくなり、8000m/min 以上では飽和傾向にある。

また比較として、8000m/min の高速紡糸糸でネック終了点を急冷したサンプルについて L_{105} をプロットした。この結果を見るとネック終了点での L_{105} は小さく、紡糸過程に繊維軸方向の結晶サイズも発達することが示唆される。

図10には、巻取り糸の赤外吸収スペクトル吸光度比を示す。高速紡糸繊維は通常のFOYに比べfoldバンドの増加が見られ、冷却過程に融液を伸長変形させながら結晶化させる方法は基本的にfoldタイプの結晶を発

Fig. 9 Crystallite size in the direction normal to (105) plane. ●; Filaments quenched just below the end of necking. ○; Filaments without quenching.

Fig. 10 Absorption ratio ($988^{-1}/795^{-1}$) vs. take-up velocity.

達させる方向にあると思われる。

4. 考 察

巻取速度 8000m/min 以上の超高速紡糸について、繊維構造形成過程を概観してみる。紡糸口金から吐出された熔融ポリマーは張力の増加とともに次第に細化していき、紡糸線に沿ったある点で伸長粘度の急激な低下によりネックングを発生する。ネックング開始の原因としていくつかの説が考えられているが、少なくとも8000m/min以上の超高速紡糸においては、融液状態の変化としてネックングが発生しており、分子間力と紡糸応力等のバランスによって起こる現象(降伏、破壊)と考えられる。また、ネックング開始時において配向あるいは結晶化が発現していないことは前報⁶⁾で述べたとおりである。

巻取速度が速くなるほど分子配向は細化終了点に近づいた点で、かつ高応力になった点で上昇し始める。8000 m/min の場合、ネッキングがほぼ終了する繊維径 35 μm (糸速 5500 m/min) 付近から配向の上昇が見られ、その点における紡糸応力は 10^8 dyn/cm^2 オーダーと非常に大きな値である。そのため Δn がいったん上昇始めると、その大きな応力に応じた配向結晶化により、繊維構造がネッキング終了点下流 20 cm 程度の間で一気に形成される。

一般に、分子密度の揺らぎのなかから臨界核より大きなクラスターの発生により結晶の核が形成される。超高速紡糸の場合、伸長応力下のポリマー融液中で、局所的に配向し、かつベンゼン環の相互作用により a 軸方向にスタッキングしたクラスターを中心として結晶核が発生する。この時、巻取速度が高いほど融液状態の分子鎖に大きな応力がかかり、クラスターからの核形成速度も極めて大きくなる。融液状態の分子鎖に大きな応力がかかるということは、図 11 に示すように、結晶と融液の単位体積当たりの自由エネルギーの差 $\Delta f (= \Delta H - T\Delta S)$ が増大することであり、 Δf の増加は当然核形成速度を速める。一般的な Δf の増加は分子配向状態として説明されるが、 Δn として観察されないような局所的配向あるいは非等方的状態と考えてもよいと思われる。この結晶核はネッキング終了点までに形成されると考える。次いでネッキング終了点以降、分子鎖は folding を伴いながら結晶成長していく。この場合においても、化学ポテンシャル Δf の増加は成長速度を速め、また結晶化温度域を広げる効果を持つ。結晶化速度が核形成速度と分子鎖のモビリティの積であることを考えると、超高速紡糸における驚異的な結晶化速度は当然の結果と考えられる。

最後に結晶層厚の問題であるが、紡糸過程に L_{100} が発達することを図 9 に示した。これは PET の fold が多くの irregular fold あるいは loose loop を含み、その完全化に伴って繊維軸方向へ結晶が発達するのではないと思われる。

付 記：この研究は、通商産業省工業技術院の産業活性化技術研究開発制度に基づき、高効率合繊技術研究組合において、高速紡糸技術研究開発の一つとして行なったものである。また、本研究の一部は繊維学会昭和 60 年度及び 62 年度年次大会で報告した。

Fig. 11 Schematic diagram of free energy of crystalline state (Cry.), melt state under low stress (Liq.1) and high stress (Liq.2). Δf ; Free energy change from liquid to crystalline.

文 献

- 1) 片山健一, 「繊維の形成と構造の発現」, 化学同人, p.159 (1969)
- 2) 小林恵之助, 長沢俊夫, 「繊維の形成と構造の発現」, 化学同人, p.177 (1969)
- 3) 物延一男, 「繊維の形成と構造の発現」, 化学同人, p.201 (1969)
- 4) 浜名伊佐夫, 「繊維の形成と構造の発現」, 化学同人, p.123 (1969)
- 5) 藤本和士, 庵原耕一, 大脇新次, 村瀬泰弘, 繊維誌, **44**, 2, 53 (1988)
- 6) 藤本和士, 庵原耕一, 吉田 誠, 大脇新次, 村瀬泰弘, 繊維学会, 昭和 62 年度年次大会講演要旨集, p.158 (1987)
- 7) 吉田 誠, 妹背和男(帝人), 特願昭 62-119035
- 8) L. E. Alexander, 「高分子の X 線回折」(下) (飯田一郎他訳), 化学同人, (1973)
- 9) 清水二郎, 鞠谷雄士, 河原 豊, 高久 明, 繊維学会, 昭和 60 年度秋季研究発表会講演要旨集, p.10 (1985)
- 10) 清水二郎, 奥居徳昌, 鞠谷雄士, 繊維誌, **37**, 4, T-135 (1981)