一般報文

(平成2年10月30日受理)

熱分解促進剤を用いて紡糸したポリプロピレン繊維
の延伸による構造変化*1

京都工芸繊維大学繊維学部 正井 敬人・清 造 剛

STRUCTURE CHANGE OF POLYPROPYLENE FIBER SPUN WITH
THERMAL DECOMPOSITION ACCELERATOR BY DRAWING

Yukito Masai and Tsuyoshi Kiyotsukuri

Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan

ABSTRACT: Polypropylenes with molecular weight 63,000 (FB) and 108,000 (HT) containing a thermal decomposition accelerator, 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-*m*-cresol), were melt-spun into fibers at various spinning temperatures. The drawn fiber of HT had a higher tensile strength and a higher elongation than those of the FB fiber having the same intrinsic viscosity to that of the HT fiber. The density, the birefringence and the degree of orientation by WAXS and by polarized IR of as-spun fibers of HT were much smaller than those of FB, while the differences in these values of drawn fibers between HT and FB were not large enough to explain the above differences in the tensile strength and elongation. As-spun fibers and drawn fibers of FB had a strong peak in the SAXS intensity curve, and drawn fibers of FB also had multiple melting peaks in the DSC curve. Drawn fibers of FB gave the higher $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ value, suggesting the existence of large molecular chains which may relate to the higher entanglement of chains. It is supposed that drawn fibers of HT have smaller entangled chains due to the severe thermal decomposition during melt spinning process, which makes drawn fibers more stretchable, thus leading to the higher tensile strength and higher elongation.

(Received October 30, 1990)

1. 緒 言

前報[1]において、分子量の異なるポリプロピレンに、有機硫黄化合物系熱分解促進剤(以下添加剤)を添加して溶融紡糸を行ない、添加剤が紡糸および延伸に及ぼす影響を検討した。その結果、紡糸温度を高くし、あるいは添加剤の濃度を増加させて紡出糸の固有粘度を低下させると、紡出糸の密度と複屈折が低下し、延伸糸の引張強度が上昇した。そして、紡出糸の固有粘度が同じものを比較すると、原料ポリマーの分子量が高いほうが紡出糸の密度と複屈折が低く、延伸糸の引張強度と伸度が

高くなった。

そこで本研究では、この原因を解明するために、紡糸時の熱分解が延伸糸の引張強度に及ぼす影響について、特に延伸による構造変化に関して検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 原料ポリマー

本実験に使用したポリプロピレンは、住友化学工業(株)製ノーブレン[®]の分子量の異なるFBとHTの2種である。試料の略号、分子量($\overline{M}_v$)と、多分散度($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)およびアイソタクチック含量(1%)を表1に示す。なお、これらの試料は粉末で、添加剤などは添加されていない。

2.2 添加剤

*1 この報文を「添加剤によるポリプロピレン繊維の改質に関する研究(第3報)」、Studies on the modification of polypropylene fibers by additives. (Part 3)」とする。

Table 1 Molecular Structure of Isotactic Polypropylene Used

Polymer code	$[\eta]$ (dL/g)	$\bar{M}_v$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	I (%)
FB	1.56	63,000	5.75	96.6
HT	2.21	108,000	6.00	96.6

添加剤は前報[1]と同じ略号を使用した。熱分解促進剤 S5 は4,4'-チオビス(6-第3ブチル-*m*-クレゾール), 酸化防止剤 A1 はチバ・ガイギー社製の Irganox 565^B, 6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ第3ブチルアニリノ)-2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン, S10 はジラウリルチオジプロピオナートであり, 滑剤 C1 は堺化学工業(株)製のジステアリン酸カルシウムである。S5 と S10 は吉富製薬(株)の研究所で合成したものをそのまま使用し, A1 と C1 は再結晶を行なったのち使用した。

2.3 繊維の調製

(1) 添加剤の混合

ポリプロピレン粉末に対して S5 0.15 wt%, A1 0.15 wt%, S10 0.6 wt% および C1 0.3 wt% を, 前報[1]と同様に熔融混合してペレットにした。

(2) 紡糸および延伸

上記のペレットを, 前報[1]と同じ方法で紡糸温度を変えて紡糸を行ない, 得られた紡出糸を130℃のホットプレート型延焼機で4.88倍に延伸して, 170d-24フィラメントの延伸糸を得た。紡糸温度, 紡出糸の固有粘度, 粘度平均分子量および多分散度を表2に示す。

2.4 溶液粘度測定法

前報[1]の2.3に記した。

2.5 複屈折測定法

前報[1]の2.4に記した。

2.6 密度測定法

前報[1]の2.5に記した。

2.7 強伸度測定法

前報[1]の2.6に記した。

2.8 広角X線測定法

島津製作所製 GX-Za 型 X 線ディフラクトメーターを使用し, Ni 箔でフィルターした Cu-K α 線を用いて, (110), (040)面の反射の干渉環に沿う強度曲線を求めた。ポリプロピレン単斜晶の(110)面および(040)面の反射より回折強度を測定し, Wilchinsky [2], 清水ら [3]の方法で次式より単斜晶結晶の C 軸配向度の f_x を計算した。

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

$$f_x = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \sigma \rangle - 1)$$

幸文

$$\rho_1 = 72.5^\circ, \rho_2 = 0^\circ$$

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配向角の余弦の自乗平均である。

2.9 偏光赤外二色性測定法

日立製作所製回折格子型赤外分光光度計225型を使用し, 紡出糸および延伸糸をホルダーに並べてまきつけ, パラフィンに浸して乱反射を除いたのち, NaCl 板にはさんで測定した。アイソタクチックポリプロピレンの配向度を赤外線吸収スペクトルから求める場合, そのバンドが3回らせん構造に関する分子内相互作用によるバンドであって, 分子間相互作用によるバンドでない。そのため結晶形とは無関係に, 平行二色性を示すバンドの二色比より, 一軸配向の場合の遷移モーメントの配向係数 f_i が次式より求められる [4,5]。

$$f_i = \frac{1-D}{1+2D}$$

$$D = I_{\perp} / I_{\parallel}$$

ここで, $I_{\parallel}$ および $I_{\perp}$ は電気ベクトルの振動方向が延伸方向に $\parallel$ および $\perp$ のバンドの吸光度である。測定に使用したバンドは, 結晶を示すヘリックスバンドの 841 cm^{-1} , 997 cm^{-1} とスタンダードバンドの 974 cm^{-1} であり, 結晶配向係数 f_c は次式より求めた。

$$f_c = (f_{841} + f_{997}) / 2$$

また, 非晶鎖配向係数 f_a は次式より求めた。

$$f_a = f_{974} - f_c$$

2.10 小角X線測定法

理化学機製ローター型 X 線回折装置を使用し, CuK α 線により子午線上の小角 X 線回折強度曲線をカウンター法で測定した。次に Bragg の式を用いて, 極大散乱を与える角度 (2θ) から長周期 L を求めた。

$$2L \sin \theta = n\lambda$$

2.11 DSC 測定法

Perkin-Elmer 社製 DSC-1B 型を使用し, 試料量は 8-10 mg, 昇温速度は 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で N_2 気流中で測定した。

3. 結果と考察

3.1 密度と複屈折

分子量の異なる FB と HT の原料ポリマーを, 表2に示したように紡糸温度を変えて紡糸したのち, 同一延伸条件で4.88倍に延伸をおこなった。延伸糸の $[\eta]$ と引張強度および伸度の関係を図1に示す。この図は前報[1]の図8でも示したものであるが, 延伸糸の $[\eta]$ が同一の場合を比較すると, 分子量の高い HT から製造した延伸

Table 2 Spinning Temperature and Molecular Structure of As-spun Fibers

Fiber code	Spinning temp. (°C)	$[\eta]$ (dL/g)	$\bar{M}_v$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
FB-a	247	1.41	54,000	4.95
b	250	1.38	52,000	4.85
c	257	1.32	49,000	4.50
d	264	1.25	45,000	4.20
e	270	1.16	40,000	3.90
HT-a	269	1.48	58,000	3.70
b	272	1.44	56,000	3.55
c	276	1.38	52,000	3.45
d	280	1.28	47,000	3.25
e	284	1.24	44,500	3.20

Fig. 1. Intrinsic viscosity versus tensile strength and elongation for 4.88 times drawn fibers which made from FB and HT polymers at various temperatures.

糸は、分子量の低いFBから製造した延伸糸よりも、強度で約25%、伸度で約20%高くなっており、その原因に興味を持たれ、以下の検討を行なった。

図2は表2で分子量が同じであるFB-bとHT-cとの延伸糸の応力-ひずみ曲線を比較したものであるが、両繊維とも降伏点を示さず、HT-cはヤング率が若干FB-bよりも低いが、強度と伸度は高くなっている。

図3は、延伸糸(×4.88)およびそれらを延伸する前の紡出糸(×1)の $[\eta]$ と密度の関係を示す。紡出糸の密度は、紡糸温度が高くて熱分解が進み $[\eta]$ が低下するほど低密度となることが報告されており[6-10]、添加剤を

Fig. 2. Stress-strain curves for drawn fibers of FB-b and HT-c. **Fig. 3.** Intrinsic viscosity versus density for as-spun and drawn fibers.

加えて熱分解させた本研究の場合においても同様の結果が得られている。それを延伸した延伸糸の場合にも、延伸によって密度は増加するが、 $[\eta]$ と密度の関係はそのまま保たれている。しかし、延伸によってHTはほぼ同程度に密度が増加しているが、FBは $[\eta]$ が高くなると密度の増加が小さくなっており注目される。図1において、HTとFBで $[\eta]$ と強度との関係が逆になってお

Fig. 4. Intrinsic viscosity versus birefringence for as-spun and drawn fibers.

Fig. 6. Intrinsic viscosity versus orientation factor (f_i) by polarized IR for as-spun and drawn fibers. — and are crystalline (f_c) and amorphous (f_a) orientation factor respectively.

Fig. 5. Intrinsic viscosity versus degree of orientation (f_x) by WAXS for as-spun and drawn fibers.

り、HT と FB でのこの密度変化の相違と関連があるように思える。前報 [1] では、HT の紡出糸の密度と複屈折の変化がわずかで、いずれも低密度、低複屈折であるために、延伸性が高く、HT では $[\eta]$ の高いことが強度に反映したと推定した。なお、延伸糸の密度は HT のほうが FB よりも低く、HT の密度の低いことと HT の強伸度の高いことが一応対応している。しかし、HT と FB の密度の差は強伸度の差ほど顕著ではなく、同じ密度の試料で比較しても、強伸度は明らかに相違しており、強伸度の差の原因を密度の差に求めることは無理のように思える。

図 4 に $[\eta]$ と複屈折との関係を示す。紡出糸の場合には FB と HT の複屈折の差は大きい、延伸糸ではほぼ類似した値となっており、FB と HT との強伸度の差は複屈折の差によるものでもないようである。

3.2 広角 X 線による結晶配向度

図 5 に、FB および HT の紡出糸および延伸糸の、C 軸に関する結晶配向度と $[\eta]$ との関係を示す。紡出糸の結晶配向度は、複屈折の場合と同様に、HT が FB に比

べて低い、延伸糸の場合には、その差は小さく、 $[\eta]$ に対しあまり変化は認められず、HT と FB との強伸度の差は結晶配向度の差によるものでもないようである。そこで、次に非晶鎖の配向について、偏光赤外により検討した。

3.3 偏光赤外による配向度

図 6 に、FB および HT の紡出糸および延伸糸の、偏

Fig. 7. SAXS intensity curves for as-spun and drawn fibers.

光赤外二色性で評価した結晶配向係数(f_a)と非晶鎖配向係数(f_b)を $[\eta]$ に対してプロットした。紡出糸の f_b と f_a は、複屈折の場合と同様に、FB が HT よりも大きく、また $[\eta]$ の低下と共に直線的に低下している。一方、延伸糸では、 f_b は図 4 の複屈折や図 5 の結晶配向度と同様に、FB と HT とであまり差がなく、 $[\eta]$ に対する変化もあまりない。しかし、 f_a には少し差があり、HT が FB よりも大きい。しかし、この f_a の差も図 1 の HT と FB との強伸度の差ほど大きくはなく、強伸度の差の原因が非晶鎖の配向の相違にあるとも考えにくい。

3.4 小角 X 線による検討

図 7 に、 $[\eta]$ が同一の FB-b と HT-c の紡出糸および延伸糸の X 線小角散乱曲線を示す。また、表 3 に極大散乱角度とその強度および長周期を示す。長周期は延伸によって増大しており、またそれらの値は紡出糸では HT よりも FB のほうが大きい、延伸糸ではほぼ同じである。しかし、注目すべきは極大散乱の強度であり、紡出糸、延伸糸とも FB は HT に比較して顕著に大きい。このことは、FB の紡出糸と延伸糸は長周期を与える微細構造の秩序性が高いことを意味しよう。

清水ら [11] は、高速紡糸したポリプロピレン繊維を定長熱処理すると、小角 X 線の極大散乱強度が増大することから、周期秩序の整った積層ラメラ構造の形成を推定している。この清水らの熱処理試料の小角散乱強度曲線は、図 7 の FB のそれらと類似しており、FB においても、このような秩序性の高い構造の存在が推定される。それが、図 3 に示した FB の密度が高いことの原因と考えられる。このような秩序性の高い構造は、FB の紡出糸の図 4 の複屈折や図 5 の結晶配向度が高い原因でもあるようである。上出ら [17] は、熔融状態で分子量が低下すると、それから発生し成長する結晶組織が不完

Table 3 Maximum Scattering Angle ($2\theta_{\max}$), Intensity ($I_{\max}$) and Long Period (L) by SAXS for As-spun and Drawn Fibers

Fiber code	As-spun fiber			Drawn fiber		
	$2\theta_{\max}$	$I_{\max}$ (mA)	L (Å)	$2\theta_{\max}$	$I_{\max}$ (mA)	L (Å)
FB-a	37.5'	14.0	141	33.0'	15.0	161
b	38.0'	12.4	139	33.5'	12.9	158
c	39.0'	9.7	136	35.5'	11.0	149
d	40.5'	6.5	131	38.0'	9.3	140
HT-a	40.0'	4.4	133	34.0'	4.5	156
b	41.0'	4.4	129	34.5'	4.5	154
c	42.0'	4.3	126	35.0'	4.4	151
d	44.0'	4.3	120	36.0'	4.4	147
e	45.0'	4.2	118	36.5'	4.4	145

全になり易いと指摘しており、分子量の大きい HT は、溶融紡糸中により強く熱分解を受けるために、構造の秩序性がかなり低下し、それが密度や紡出糸の配向度の低下の原因となっていると考えられる。

最近、高分子量ポリエチレンのゲル延伸の研究が活発におこなわれており、ゲルの高延伸性の原因として、溶媒の可塑化効果のほかに、分子鎖のからみ合いの数が顕著に減少することが指摘されている [12,13]。ポリプロピレンの熱分解過程においても、このような分子鎖の

からみ合いの切断が予想されよう。この場合、より熱分解を強く受けた HT のほうがからみ合いの数はより減少すると予想される。従って紡出糸は HT のほうが高延伸性となり、その結果図 4 の複屈折、図 5 の結晶配向度および図 6 の配向係数 f_a と f_c にみられた紡出糸の FB と HT との差は、延伸糸ではほとんどなくなっており、図 6 では逆に延伸糸の f_a が HT のほうが高くなっている。このような延伸性の向上の結果として HT の延伸糸は高強度、高伸度となったと推定できよう。

3.5 DSC による検討

図 8 に、FB と HT の紡出糸および延伸糸の DSC による融解曲線の例を示す。紡出糸の融点は、FB の 168 - 169°C に対して HT は 167°C で約 1 - 2°C 低い、融解曲線の形状にはほとんど相違は認められない。しかし、延伸糸においては、FB では 3 個の多重融解ピークが明瞭に観察されるが、HT では若干低温側に吸熱の拡がりがある。なお、ポリプロピレンの DSC 曲線に出現する多重融解ピークの原因に関しては、異なった結晶型と結晶サイズに関連するとされているが [14]、最近 Passingham ら [15] は主として α 型結晶の完全度の相違によるとしている。

表 4 に DSC 曲線から求めた融点と融解熱を示す。多重融解ピークを示す FB の延伸糸は、それぞれのピーク温度を記載した。FB は紡出糸、延伸糸とも、 $[\eta]$ が低下するにつれて融点が上昇し、融解熱は逆に低下している。一方、HT は紡出糸、延伸糸とも $[\eta]$ による融点と融解熱の変化は認められない。HT の紡出糸の融点 167°C は、上出 [16] の十分熱分解を行なった紡出糸の融点と一致している。また、上出ら [17] は溶融状態で分子量が低下すると、その融解物から発生し成長する結晶組

Fig. 8. DSC melting curves for as-spun and drawn fibers.

Table 4 Melting Temperature and Heat of Fusion for As-spun and Drawn Fibers

Fiber code	As-spun fiber		Drawn fiber			
	T _m (°C)	ΔH (cal/g)	T _m (°C)		ΔH (cal/g)	
FB-a	168	21	154	167	174	27
b	168	21	155	167	175	26
c	169	21	156	168	175	24
d	169	21	159	170	176	22
e	170	20	159	171	176	22
HT-a	167	20	—	—	176	22
b	167	20	—	—	176	23
c	167	20	—	—	176	22
d	167	20	—	—	175	23
e	167	20	—	—	176	22

織が不完全になり易いために融点が低下すると報告しており、分子量低下がより大きく、小角 X 線で秩序性の低いことが示された HT の紡出糸の融点が FB より低いことと対応している。一方、FB は延伸によって多重融解ピークを示し、熱的に不安定な結晶を生成すると考えられる。この現象は、FB が秩序性の高い構造を有しているという先の小角 X 線の結果と矛盾するようであるが、DSC は測定の上昇中に熱処理を受けることによって構造変化が生じるために、室温での構造をそのまま反映してはいない。

清水ら [11] は、上記 3, 4 で触れた高速紡糸ポリプロピレン繊維には、DSC 融解曲線の高温側に肩が出現することから、熱的に不安定な構造が多く発現し、その構造では非晶鎖がかなり緊張した状態にあり、それらの非晶鎖の一部が DSC の昇温中に緩和して結晶化し、肩となって現われると推定している。本研究では、DSC 融解曲線の低温側に多重融解ピークが出現している点で、この清水らの結果とは相違しているが、出現したピークの温度は清水らの肩の温度とほぼ同じである。

先の小角 X 線による検討において、FB は熱分解を受ける程度が少ないために、分子鎖のからみ合いの数が多いと推定したが、そのからみ合いが DSC の昇温過程において多重融解ピークを生じるような熱的に不安定な構造を延伸過程で発現させたと思われる。なお、表 2 に示した多分散度 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) を、同一の $[\eta]$ の FB-b と HT-c について比較すると、FB-b のほうがその値が大きくて分子量分布がより広いことから、高分子量の長い分子鎖がより多いと推定されるが、この長い分子鎖がからみ合いに関与していると考えられる。

4. 結 論

分子量 63,000 のポリマー (FB) と、108,000 のポリマー (HT) に、熱分解促進剤、4,4'-チオビス (6-第 3 ブチル-m-クレゾール) を添加し、紡糸温度を変えて紡糸した。FB と HT の 4.88 倍延伸糸は、 $[\eta]$ が同じものを比較すると、HT のほうが引張強度で約 25% 伸度で約 20% 高くなった。HT の紡出糸の密度、複屈折および広角 X 線と偏光赤外による配向度は、FB の紡出糸のそれらよりもかなり低かった。しかし、延伸糸ではこれらの値が接近しており、上記した強伸度の差を説明できるほどの大きな差が、HT と FB との間には認められなかった。FB の紡出糸と延伸糸は、小角 X 線による散乱ピークの強度が HT よりも非常に高く、熱分解の程度のより小さ

い FB には、分子鎖のからみ合った凝集体から発達した秩序性の高い構造の存在が推定された。FB の延伸糸の DSC 曲線には、この分子鎖のからみ合いに起因して発生したと思われる多重融解ピークが観察された。FB の紡出糸は、HT のそれらよりも多分散度 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) が大きく、それ故に長い分子鎖が多く、これが分子鎖のからみ合いに関与していると考えられる。熱分解の程度のより大きい HT では、分子鎖のからみ合いがより切断されて延伸性が向上し、それ故により高強度、より高伸度をもたらしたと推定される。

付記；本研究に御援助いただいた東洋紡績株式会社、吉富製薬株式会社ならびに福井信彦氏と、太陽工業株式会社能村龍太郎氏に厚く感謝します。

文 献

1. 正井敬人, 清造 剛, 織学誌, **47**, 141 (1991)
2. Z. Whlchinsky, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1969 (1960)
3. 清水二郎, 鳥海浩一郎, 今井義隆, 織学誌, **33**, 59 (1977)
4. 高原弘和, 河合弘迪, 繊維と工業, **21**, S177 (1965)
5. 高原弘和, 河合弘迪, 織学誌, **22**, 255 (1966)
6. 上出健二, 稲本義彦, 織学誌, **23**, 86 (1967)
7. 石塚 修, 織学誌, **18**, 189 (1962)
8. 上出健二, 稲本義彦, 大野邦夫, 織学誌, **23**, 269 (1967)
9. 上出健二, 藤井 清, 織学誌, **23**, 277 (1967)
10. Q. Fan, D. Xu, D. Zhao, and R. Qian, *J. Polym. Eng.*, **5**, 95 (1985)
11. 清水二郎, 奥居徳昌, 今井義隆, 織学誌, **35**, T-405 (1979)
12. P. Smith and P. J. Lemstra, *Makromol. Chem.*, **180**, 2983 (1979)
13. P. Smith and P. J. Lemstra, *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 891 (1980)
14. R. S. Samuels, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1417 (1975)
15. C. Passingham, P. J. Hendra, M. E. A. Cudby, V. Zicky, and M. Weller, *Eur. Polym. J.*, **26**, 631 (1990)
16. 上出健二, 高分子化学, **24**, 259 (1967)
17. 上出健二, 望月サカエ, 池田佐喜男, 織学誌, **23**, 578 (1967)