「紡 糸」特集

溶融紡糸「PETの高速紡糸」

村 瀬 泰 弘

1. はじめに

代表的な合成繊維であるポリエチレンテレフタレート (PET) が国産化されて以来、既に33年が経過した。当初は PET 樹脂を溶融紡糸した後、紡糸速度1200m/分程度で一旦巻き取って得た未延伸を別工程の延伸機で3~5倍に延伸・熱処理する方式によって製造された。このような方式によるヤーンは FOY 糸と呼ばれ、現在も多く生産されている。しかし、この33年間に生産性の向上、高効率化や品質の多様化を狙って、製糸速度は逐次上昇して来た。1960年代には紡糸-延伸を連続化した直延伸法が開発された。1970年代に入ると、延伸仮撚加工 (DTY) 用の原糸として紡速3000~3500m/分の部分配向糸 (POY) が製造された。さらに、巻取機の性能向上と共に高速紡糸の研究も活発化し、清水ら¹⁾を始めとして各所で精力的に研究された。1983年からは産業活性化技術研究補助金制度の一環として設立された高効率合繊技術研究組合の紡糸分科会ではポリエステルで9000~14,000m/分までの超高速紡糸の研究が行われた。これらの一連の研究により超高速紡糸の研究も一段落したかの感もあり、高速紡糸繊維の特徴も明確になってきている。1988年以来、6000~8000m/分の超高速紡糸による合成繊維の製造がポリエステルやナイロンでは既に操業化されている。本稿では PET 繊維について高速紡糸の構造、物性およびその応用面を主体に概説する。

2. 高速紡糸繊維の物性と構造

2.1 物性の紡速依存性

図1に強伸度、弾性率および沸水収縮率の紡糸速度依存性の概念図を示す。強度は通常紡速6000~7000m/分で最大値を示した後、低下し始める。その糸条の強度は

3.8~4.5g/de であり、FOY 糸よりやや低めである。一方伸度は紡速と共に単調に減少し、紡速が8000m/分を越えると伸度は25%以下に低下する。また、初期弾性率も強度と同様紡速8000m/分で最高値を取った後、低下傾向を示すようである。高速紡糸繊維の初期弾性率は FOY 糸と同レベルの100g/de 程度に到達できるが、伸度レベルを FOY 糸の30%と同じ場合を考えると、その初期弾性率は95~100g/de であり、FOY 糸の初期弾性率よりやや低い。沸水収縮は3000m/分程度で50%程度の最大値を示したのち、急激に低下する。紡速6000m/分以上では2~3%程度の極めて低い値となり、高速紡糸繊維の熱安定性は極めて良い。図2に、染色時間60分での染料収尽率、4n および密度から算出した結晶化度の紡速依存性の概念図を示す。染料収尽率は紡速5000m/分で最小値を示した後、高紡速になるにつれて増大する。紡速9000m/分の PET 繊維を常圧下100℃で染色した場合の収尽率はほぼ70%であり、FOY 糸を高圧下130℃で染色した場合の収尽率85%には及ばないものの、常圧

図1 強度²⁾、弾性率³⁾、伸度²⁾および沸水収縮率¹⁾の紡糸速度依存性

High Speed Spinning of PET

筆者紹介 YASUHIRO MURASE

Fiber & Textile Research Laboratories, Teijin Limited

帝人株式会社繊維研究所 理事 繊維研究所長

筆者は、繊維化学が専門で、これまでポリエステル製造革新プロセスの開発、各種ポリエステル新品種の開発、超高速紡糸の研究に携ってこられた。趣味はゴルフ、登山、読書。

本稿では、超高速紡糸の利用技術の現状について概説していただいた。

図2 Δn ⁴⁾, 結晶化度⁴⁾および染料吸収率⁵⁾の紡糸速度依存性

染色であることを考慮すると、高速紡糸繊維の染色性は良好であると言える。

紡糸速度の増大と共に分子鎖の配向と結晶化が生じ、繊維構造が発達してくる。図2の Δn は紡速2000m/分までの上昇は小さいが、紡速3000m/分以上では大きく増大し、7000m/分で最大の $\Delta n = 0.12$ に達した後、高紡速側では再び低下する。この Δn 値はFOY糸の0.15より低く、高速紡糸繊維は非晶領域の配向が低いことを示している。

結晶配向が高く、非晶配向が低いことが高速紡糸繊維の特徴である。結晶化度(密度法)も同様に紡速7000m/分で最大値の45~50%に到達した後、再び減少する。このように Δn 、結晶化度が前項で述べた強度同様7000m/分付近で最大値を示すのは後述のように繊維の断面構造が不均一になってくることに起因している。

2.2 スキン・コア構造

図3に高速紡糸繊維について断面内の複屈折率 Δn の単繊維の中心から表層へかけての変化を示す。断面内の Δn の分布は紡速8000m/分までは比較的均一であるが、紡速9000m/分以上では内層の Δn が急激に低下してくる。つまり、紡速8000m/分以上の超高速紡糸繊維では表層の Δn は高いが、内層の Δn は低く、断面の構造が明らかに不均一化してきている。しかも、透過型電子顕微鏡による観察結果では表層と内層の間に境界線に相当するような線が存在することも示唆され、高速紡糸繊維の断面構造はスキン・コア二層構造を取っているものと考えられる。紡速が10,000m/分の超高速になると、コア部分の Δn は0.06程度と低く、コア部分はPOYライクの構造を取っているものと考えられている。同様な結果は図4にDSC測定からも推測される。紡速が10,000m/分の場合、主融解ピークの低温側にショルダーが出現してき、また、105℃付近に結晶化の発熱ピークが再び観察されるようになることからコア部はPOY

図3 単繊維断面内での複屈折率 Δn の分布⁶⁾

図4 種々の紡速におけるDSC融解曲線⁸⁾

糸ライクの構造を取っているものと推定されている。

2.3 ミクロフィブリル構造

紡速8000~9000m/分の超高速紡糸繊維の小角X線回折像には子午線方向に逆三角形に広がる散漫な2点像と赤道方向にストリークとが認められる。この赤道ストリークは清水らによると繊維軸方向に平行なミクロフィブリルの形成によるとされている。この赤道散乱強度曲線は紡速6000m/分以上になるとショルダーあるいはピークが認められ、この位置から近似的にミクロフィブリル間距離を見積ると図5の結果が得られる。ミクロフィブリル間距離は紡速6000m/分の60Åから紡速10,000m/分では145Åにまで紡速と共に増大している。さらに、織

繊維径が90%になるまでアルカリ減量処理をおこなうと図6に示されるように多数の縦筋が観察され、繊維軸に平行方向にマイクロフィブリルが存在することを示している。

また、赤道ストリークおよび子午方向の強度が高紡速になるほど強くなる⁸⁾ことから、フィブリル間およびフィブリル内にボイドが存在すると推定されている。

2.4 結晶層の構造

表1はWAXSから求めた微結晶のサイズおよび結晶格子の面間隔である。紡速の上昇に伴い、繊維軸に対して横方向の微結晶サイズは上昇するが、特に L_{100} 、即ちa軸方向の微結晶サイズの増加が L_{010} に比べて著しい。結晶単位格子中でベンゼン環は(100)面内に含まれているため、ベンゼン環の間に作用する π 電子相互作用によりベンゼン環が積み重なるように選択的に結晶化が進行したものと考えられている。C軸方向の微結晶サイズに対応する L_{105} も紡速と共に増加するが、紡速8000m/分以上では飽和の傾向を示す。次に結晶面間隔については分子鎖に垂直方向の(100)面と(010)面の面間隔は紡速の上昇と共に減少し、結晶の発達で分子鎖のパッキング

図5 紡糸速度によるマイクロフィブリル内距離の変化⁸⁾

が密になっていることを示す。一方分子鎖方向に対応する(105)面の面間隔は紡速による変化は小さい。このことは高速紡糸では繊維軸に対して横方向に堅固な結晶が形成されていることを示している。なお、結晶の配向度は結晶化が生じる6000m/分以上では高い値を取り、それ以上の紡速での変化は小さい。赤外吸収スペクトルの 988cm^{-1} に位置する折り畳み構造に起因するバンドの吸光度は紡速6000m/分以上ではあまり変化しないが、FOY糸に比べると大であり、6000m/分以上の高速紡糸で形成される結晶では折り畳み構造が発達していると言える⁶⁾。

2.5 非晶層の構造

図7には動的粘弾性測定による力学的 $\tan \delta$ の温度曲線を示す。非晶領域のミクロブラウン運動に関連する α ピークは紡速6000m/分以上では紡速と共にその強度を低下させながら、ピーク温度も低温側にシフトしている。このことは上出ら⁵⁾が報告しているように、高速紡糸では、紡速と共に非晶領域の配向度や密度が低下してくることを示している。

しかし、一方では比較的緊張度の高い、伸び切った分子鎖の存在も指摘される。図8にはサンプルを無緊張状態および緊張状態として測定したDTA融解曲線における高温側の融解ピーク温度をWAXSの(105)面から求めた結晶の厚さ L_{105} の逆数に対してプロットした。緊張下

図6 超高速紡糸繊維(10,000m/分)のアルカリ減量処理前後における側面のSEM写真⁶⁾

(a)原繊維

(b)繊維径90%まで減量後

表1 種々の紡糸速度で得られた繊維の微結晶のサイズ、結晶格子の面間隔および結晶配向度⁶⁾

Take-up Velocity (km/min)	L_{100}	L_{010}	L_{105}	d_{100}	d_{010}	d_{105}	f_c (%)
6	50Å	61Å	51Å	3,437Å	5,072Å	2,100Å	92
7	75	86	70	3,425	5,042	2,099	94
8	98	94	89	3,413	5,020	2,098	94
9	108	99	97	3,402	5,013	2,098	95
10	112	100	101	3,396	4,991	2,098	95

図7 種々の紡糸速度で得られた高速紡糸繊維の動的粘弾性 $\tan \delta$ - 温度曲線(10Hz)⁶⁾

に測定した融点は、同じ結晶の厚さで比較すると、無緊張下の場合に比べて常に高い値を示し、非晶層の分子鎖がスーパーヒーティングしていることを示している。さらに、これらの融点の差は紡速と共に大きくなり、熱による配向緩和を起こしにくいタイモレキュールが超高速紡糸繊維ほど多いことを示している。以上をまとめると、紡速の増大と共に、非晶分子鎖の平均的配向度および凝集密度は大幅に低下するが、比較的緊張度の高いタイモレキュールは増加してくると言える。

2.6 超高速紡糸繊維の微細構造モデル

上記の知見をまとめると、紡速10,000m/分の超高速紡糸繊維のスキン部の微細構造として図9のモデルが考えられる。

3. 高速紡糸の利用

3.1 高速紡糸繊維の特性利用

高速紡糸繊維は高効率な生産方式として実用化されているのは言うまでもないが、高速紡糸繊維の特徴を積極的に引き出した糸質設計として利用しようとする思想もある。その代表例として旭化成のTEC[®]が挙げられる。TEC[®]は7000m/分以上の高速紡糸繊維であり、高速紡糸繊維が①易染性であること、②熱収縮率が低いこと、③弾性率が低く、ソフトであることなどの特徴を活かしている。この中、易染性をさらに進めて、常圧染色機で染色可能な繊維を開発している。特公昭64-8086(旭化成)によると7000m/分以上の紡速で口金直下に加熱筒を設置し、その下流側に流体吸引装置が設けて、直接巻き取る方式であるが、急激な冷却固化および偏った冷却を防止することで表2に示すような構造・物性を有する常圧可染糸が製造できるとしている。

図8 緊張あるいは無緊張下で測定した高速紡糸繊維の融点と結晶の厚さ(L_{105})の逆数との関係⁶⁾

図9 紡糸速度10,000m/分の超高速紡糸繊維スキン部の微細構造モデル⁷⁾

微細構造には、動的粘弾性温度分散曲線の α 吸収が低温側に位置し、しかもそのピーク値が小さることから、充填密度が低く、また非晶領域量は低い。また、X線法結晶化度は70%以上と高く、結晶サイズや配向度も大であり、堅固な結晶が形成されているのが分かる。このように非晶の充填密度が低いことから染色性は向上するものの、結晶が堅固で非晶領域量が小なるため、繊維の熱安定性は良好である。

得られた糸条の染色性は、分散染料を用いて100°Cで染色した結果の平衡染着率を表に示しているが、75~89%と非常に高い値であり、FOY糸を130°Cで高压染

表2 常圧可染糸の特性(特公昭64-8086)

		1	2	比較1	FOY糸	好ましい範囲
製糸	巻取速度 (m/分)	9000	7000	6000	1500	7000m/分以上
	延伸倍率 (倍)	—	—	—	3.3	延伸なし
粘弾性	$T_{\max}$ (°C)	102	104	114	132	85~110°C
	$(\tan \delta)_{\max}$ (—)	0.126	0.129	0.182	0.110	0.115~0.135
	E' 30 (g/de)	74	73	49	97	50g/d 以上
屈折率	Δn (—)	0.083	0.108	0.116	0.173	0.03~0.110
	平均屈折率 (—)	1.660	1.677	1.673	1.691	1.65~1.70
	屈折率差 (—)	0.031	0.026	0.009	0.002	0.01~0.08
X線	結晶化度 (%)	77	75	66	58	70% 以上
	結晶サイズ (Å)	65	56	36	18	55Å 以上
	配向度 (%)	94	94	91	90	90% 以上
糸質	強度 (g/de)	3.5	4.3	4.1	5.0	3g/de 以上
	伸度 (%)	25	46	62	22	20~60%
	沸水収縮率 (%)	2.9	3.2	3.9	7.8	
	E' 220/E' 150	0.79	0.70	0.64	0.53	0.75以上
平衡染着率 (%)		89	75	52	49	

色を行った場合の85%に匹敵する染色性である。

3.2 高速紡糸繊維の物性向上

紡糸線上で走行糸を加熱する方法(SLH, Spin Line Heating)で糸条の力学的性質の改良を行うことは旧くから試みられてきたが、この方式を高速紡糸に応用した特許が多数出願されている。即ち、高速巻取機が開発されていなかった段階で、4000~5000m/分程度の紡速で強伸度特性を改善してFOY糸レベルの糸条をワンステップで得ようとする目的で、SLHが種々試みられてきた。この例を特許出願から紹介する。表3は特公昭55-11767(東洋紡)の例であるが、紡糸口金面の下約30cmに温度200°Cの長さ2mの長い加熱板を設置することで、紡速4000m/分でも強度が4.5g/deまで大幅に改良され、伸度は35%に、160°Cの乾熱収縮率は12%の実用域の値に低下している。SLHの効果を発現させるポイントは加熱域の位置であり、巻取糸条の繊度対比で糸条が90~100%細化した位置にSLHを設置する必要があると記載されている。その外、SLHは強度と伸度のバランスをとったり高速紡糸繊維の物性を通常の低速紡糸による繊維の物性に類似させたり、あるいは高速紡糸工程のパフォーマンスを向上させる目的で用いる場合も多い。帝人、HOY(High Oriented Yarn)や東レ、OSP(One Step Process)の高速紡糸繊維はこのような思想を背景として6000m/分級の紡糸速度で幅広い糸質の設計を可能としたプロセスと云われており、差別化糸の生産など多品種生産が可能である。

表3 SLH効果(特公昭55-11767)

	紡速 (m/分)	SLH	強度 (g/de)	伸度 (%)	乾収 (%)
1	4000	無	2.7	85	22.1
2	4000	加熱板	4.5	35	12.0
3	6000	無	3.3	68	5.7
4	6000	加熱筒	5.0	29	9.2

SLHではないが、紡糸線上の動力学をコントロールして糸質設計を試みている例もある。例えば紡糸線上に110°C以上の液体等温浴を設置し、液体浴中で延伸を引き起こさせ、高速紡糸ワンステップにて高性能化繊維を得ようとする研究をJ. A. Cuculoら⁹⁾が行っている。IV=0.95のPETを用いて紡糸口金下に浴温度136°CのLIB(Liquid Isothermal Bath)を設置した場合、紡速4000m/分で複屈折率 Δn が0.21より高配向で、かつ約9g/deの高強度を示す高性能繊維が得られることをCuculoらは報告しており、今後の詳細な検討が待たれる。

また、紡糸線上の加熱ではなく、逆に冷却を試みている例も多い。その一つに高配向非晶性繊維を狙う場合である。この例としては高速紡糸繊維を仮燃加工用原糸として用いようとする特許出願(特開昭58-169513 du Pont)がある。この特許出願によると、紡速5500m/分以上の高速紡糸にでもネッキング状変形直後に急冷すると沸水収縮率は56%というPOY糸並レベルの高配向非晶性繊維が得られている。

表4 タイヤヤーンの製糸方式と構造・物性

	項 目	du Pont 特公昭 41-7892	H-Celanese 特公昭 63-528
製	口金下雰囲気	加熱筒 (375°C)	硬化域 (室温)
	冷却	[通常]	均一
	張力(g/de)	0.0026	0.076
糸	紡速(m/分)	228	1300
	延伸倍率(倍)	6.25	2.52
	UD糸Δn(—)	0.0005	0.038
物	強度(g/de)	9.6	8.8
	伸度(%)	15.6	6.8
	乾収(%)	(14)	5.0
性	4.5Kg荷伸(%)	(6.3)	6.1
	仕事損失(in-lb)	(0.09)	0.014
	安定性指数	(0.8)	14.1
構	引張指数(g/de)	(1250)	1148
	非晶配向(—)	(0.6↑)	0.56
	長周期(Å)	180	140
造			

安定性指数=1/(仕事損失×175°C乾収)

引張指数=強度×弾性率

()内:概略推定値

3.3 その他の利用

タイヤ補強材用などの高強度糸の製糸にも高紡速化の動きがある。従来、高強度糸の製糸思想は du Pont 社の特公昭41-7892に代表されるように、低紡速で製糸して得られる結晶性・配向性の低い未延伸糸を高倍率延伸して高強力化を図ろうとするものであった。これに対し高紡速化の代表的な例である Höchst Celanese 社の特許(特公昭63-528)では高紡速・高張力下に紡糸して得られた高配向性の未延伸糸を用いている。表4に示すように、特許実施例では Höchst Celanese 社方式の紡速は1300m/分であり、フィラメントの POY 領域には達していないが、du Pont 方式の228m/分と比べるとはるかに高紡速であり、本方式では乾熱収縮率が低く、熱安定性が良好なヤーンが得られる。この結果、仕事損失が小さく、発熱性が減少し、耐疲労性が向上してくる。微細構造面か

らは、本方式は、従来法対比非晶配向が低いこと、非晶配向の分布が揃っていることおよび結晶・非晶の二相構造が緻密であることが耐疲労性の向上に寄与していると言われている。このような高紡速によるタイヤヤーンの製糸は我が国で1983年頃から操業化されているが、実際の紡速は上記の例より高速の2000~3000m/分程度と思われる、高分子量ポリマーであることも考え合わせると実質フィラメントの POY 並の紡速領域に入っていると言えよう。

4. おわりに

高速紡糸技術について PET を代表例として述べた。確かに、超高速紡糸繊維はその特徴を有しているが、そのポテンシャルをまだ充分に出し切っていないと思われる。PET においては現在新合繊という名のもとに天然繊維を上回る高感性素材が脚光をあびているが、将来はこの新合繊もより高性能化が可能な合理的生産方式である超高速紡糸法にて生産されるようになることが期待される。また、高強度化についても、高速紡糸法にてタイヤヤーン並以上の高強力糸が生産されるようになることが期待される。超高速紡糸のポテンシャルを引き出すための研究が今後とも強力に続けられるものと考えている。

文 献

- 1) 清水二郎, 鳥海浩一郎, 玉井健一郎, 織学誌, **33**, T-208 (1977)
- 2) K. Iohara, S. Ohwaki, Y. Murase, Gordon Conference 予稿集 (1985)
- 3) 藤本和士, 学位論文(東工大) (1989)
- 4) 清水二郎, 織機誌, **38**, P 243 (1985), 清水二郎, 鞠谷雄士, 高久 明, 奥井徳昌, 織学誌, **37**, T-135 (1981)
- 5) 上出健二, 栗木登美男, 織機誌, **38**, P 268 (1985)
- 6) K. Fujimoto, K. Iohara, S. Ohwaki, Y. Murase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1509 (1991)
- 7) 石崎舜三, 庵原耕一, 藤本和士, 織学誌, **45**, P-234 (1989)
- 8) 石崎舜三, 京都国際化合繊シンポジウム予稿集, 301 (1985)
- 9) J. A. Cuculo et al., *J. Applied Polym. Sci., Applied Polym. Symp.*, **47**, 223 (1991)

(平成3年7月2日受理)