低立体規則性ポリプロピレンを用いた スパンボンド不織布の成形性と物性

郡 洋 平^{*1}・武 部 智 明^{*1}・鞠 谷 雄 士^{*2}・宝 田 亘^{*2}・金 井 俊 孝^{*3}

1. 緒 言

世界の不織布生産の用途において、特に不織布製おむつ、生理用品をはじめとした衛生材料用途の生産数量は圧倒的に大きく、またその成長率も大きい¹⁾。特に不織布製おむつの市場においては、中国をはじめとしたアジア地域や、中南米、東欧市場の成長が著しく、乳幼児用不織布おむつのみならず、大人用おむつの開発も年々進んでいる。おむつ用途における不織布の素材としては、ポリプロピレン(PP) スパンボンド不織布が主流となっており²⁾、軽量で適度の強度を有し、耐医薬品性、リサイクル性にも優れ、コスト的にも競争力があることが特徴である³⁾。

おむつ用途におけるPP不織布は、直接身体に接触させて使用されるため、身体への良好な装着感や装着後の体の動き易さなどの観点から、柔軟性や風合い改良、製品軽量化のための薄目付化、生産安定性向上のための紡糸性改良に関連した技術開発が求められている。PPスパンボンド不織布の柔軟性や風合い、紡糸性を改良する手法として、繊維の細繊維化に関する種々の検討が行われており、特に紡糸性の安定化と紡糸速度の高速化が期待されている。

これまでに我々は、PP繊維の高速溶融紡糸において、低立体規則性PPを添加することで紡糸線上での結晶化とこれに伴う急激な繊維の細化(ネック状変形)が抑制され、高速での安定紡糸と繊維の細繊維化が可能となることを示してきた^{4),5)}。本報では、この技術を応用し、高立体規則性PPと低立体規則性PPから成る相溶性ブレンドを用い、繊維直径が細く、均一性、強度、柔軟性のバランスに優れた不織布の開発について報告する。

2. 実 験

2.1 試料

本検討には、高立体規則性PP(IPP:PP Exxon 3155, ExxonMobil社製, MFR=36 g/10 min, Tm=160℃)と、低立体規則性PP(LMPP:出光興産^(株)製, 繊維・不織布用, MFR=50 g/10 min, Tm=75℃)を用いた。LMPPは二架橋メタロセン触媒を用いて重合したものであり、IPPの融点が160℃であるのに対し、LMPPは75℃と低い値を示すことから、IPPに比べ著しく立体規則性が低いPPであることが分かる。

スパンボンド不織布成形には、このIPPを基準試料とし、IPPのみからなるIPP-100、IPPにLMPPを10 wt%添加したブレンド物LMPP-10を用いた。

2.2 スパンボンド不織布成形と紡糸安定性評価

不織布の成形には、ライコフィル社のスパンボンド第4世代機REICOFIL 4を用いた。スパンボンド不織布製造装置は、押出機、ダイ(ノズル径0.6 mm, ノズル孔数5800 hole/m)、加圧冷却システム(キャビンシステム)、延伸チャンバ、サクシオンプロアー、コンベアベルト、カレンダーロールおよび巻取り機から構成されている。

ここで、キャビンシステムとは紡糸線で繊維を延伸する役割を果たすものである。ダイ直下のキャビン加圧エアーは空気抵抗を生み出す加圧された冷却エアーであり、キャビン内に加圧空気を導入し、絞り板の狭いクリアランスにて高速の気流を生み出す。この気流と溶融繊維の速度差より生じる空気抵抗力により、繊維が細化する。

本検討では、準備した試料を、押出機を用いてノズル径0.6 mmのノズルより樹脂温度245℃、単孔吐出量0.3~0.6 g/min/holeで溶融押出し、キャビン圧力4000~6500 Paで紡糸することにより得られた繊維をネット面に積層し、加熱したカレンダーロールでエンボス加工した後、巻取りロールに巻取り、目付15 g/m²不織布を得た。

紡糸安定性の評価は、3分間ノズル直下での繊維破断の有無を観察し、繊維破断が発生しなかった場合を紡糸性が安定しているとした。

2.3 繊維直径計測

非蒸着型走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、ランダ

^{*1} Kohri, Youhei/Takebe, Tomoaki
出光興産^(株) 機能材料研究所
市原市姉崎海岸 1-1 (〒299-0193)
yohei.koori@idemitsu.com

^{*2} Kikutani, Takeshi/Takarada, Wataru
東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8552)

^{*3} Kanai, Toshitaka
KT Polymer
袖ヶ浦市蔵波 2411-3 (〒299-0245)
2015.4.6 受理

ムに選んだ20本の繊維について測定を行い、その平均値を繊維直径とした。不織布分野では繊維の太さの指標（繊度）として、通常「デニール（denier）」という単位が用いられることから、測定した繊維直径（ μm ）をデニール値に換算した。更に、測定した繊維直径から各条件における紡糸速度を算出した。

2.4 超高速示差走査熱量計（FLASH DSC）測定

成形に使用する樹脂の結晶化速度を評価するため、FLASH DSC（METTLER TOLEDO（株）製）を用いた等温結晶化速度の評価を行った。試料を230℃で2分間加熱融解させた後、2000℃/sで25℃まで急冷し、25℃での等温結晶化過程における発熱量の時間変化を測定した。Flash DSCは非常に速い昇降温速度条件下において高精度の測定が可能な熱分析機器であり、従来測定不可能であった熔融成形における急速冷却時の高次構造形成の観察を可能とするものである。

2.5 均一性評価

A4サイズに切り出した不織布に黒画用紙を重ね、スキャナーを用い、画像をデジタルデータとしてパソコンに取り込んだ。この際、全ての画像のピクセル数が同じになるよう設定した。次に、取り込み画像データをグレースケール化してヒストグラムを作成した。ヒストグラムの作成において、白と黒の間の中間色を256階調の灰色で表現しており、0が黒、255が白であることを示す。ヒストグラムのピークを示すグレースケール値が大きい程、またヒストグラムの分布が狭い程、均一性の高い不織布であることを示す。

2.6 引張試験

得られた不織布から、長さ200mm×幅25mmの試験片を作製した。引張試験機（SHIMADZU Corporation, Autograph AG-I）を用い、不織布の張力－ひずみ曲線の測定を行った。チャック間距離は100mm、引張速度は300mm/minとした。少なくとも5本の試料の測定結果を平均して5%ひずみ強度、破断強度、破断ひずみを得た。測定は、機械方向（MD）とこれに対し垂直な方向（TD）についてそれぞれ行った。

3. 結果と考察

3.1 PP スパンボンド不織布の紡糸性における低立体規則性成分の添加効果

表1にIPP-100、LMPP-10の安定的に紡糸可能な単孔吐出量、キャビン圧力の代表的な限界条件と、その繊度、紡糸速度を示した。IPP-100の安定紡糸可能な標準条件は、単孔吐出量0.6g/min/hole、キャビン圧力4500Paであり、得られた不織布の繊度は16.1 μm （1.7denier）であった。

これに対し、低立体規則性成分を添加することで、低吐出量条件や高キャビン圧力条件でも紡糸線での繊維破断が見られず、安定紡糸が可能な成形条件領域が広がり、13.0 μm （1.0denier）程度までの細繊度化が可能となることが分かった。更に、IPP-100の紡糸速度が約3200m/minであったのに対し、LMPP-10では最大で約4200m/minと、高速での安定紡糸が可能となることが分かった。

ここで、紡糸性向上の原因を考察するにあたり、REI-COFIL4のようなダイからコンベアまでが閉鎖系のスパンボンド不織布成形機では、紡糸線における繊維構造形成を測定することが出来ない。このため、既報⁴⁾で検討した高立体規則性PP（PP-STD）、高立体規則性PPに低立体規則性PPを10wt%添加したPP-LMC-10の熔融紡糸実験で得た細化挙動を元に、PPスパンボンド不織布の紡糸性に対する低立体規則性PPの添加効果を考察する。表1から、今回のスパンボンド不織布成形において、LMPPを添加した場合の安定紡糸可能な最大紡糸速度が3900～4200m/minであったことから、考察する巻取速度は同程度の4000m/minとした。

巻取速度4000m/minにおけるPP-STD、PP-LMC-10の細化曲線を図1にそれぞれ示した。既報⁴⁾でも考察したように、低立体規則性PPを添加することにより、細化の完了点が下流にシフトするとともに、細化曲線の形状が緩やかになり、ネック状変形は抑制されていることが分かる。ここで、紡糸線の変形挙動を定量化するため、細化曲線を解析し、吐出口からの各位置における繊維のひずみ速度を、式(1)、(2)を用いて算出した。

Fig. 1 Diameter profiles of spin-line at the take-up velocity of 4,000 m/min for standard PP and PP blend containing low-molecular-weight and low tacticity component

Table 1 Fiber diameter and spinning velocity of various PP blends under the limit condition of stable spinning

Sample Code	LMPP Content (wt%)	Throughput (g/min/hole)	Cabin Pressure (Pa)	Fiber Diameter (μm)	Fiber Fineness (denier)	Spinning Velocity (m/min)
IPP-100	0	0.6	4,500	16.1	1.7	3,200
LMPP-10-1	10	0.6	6,500	14.7	1.4	3,900
LMPP-10-2	10	0.5	6,500	13.2	1.1	4,200
LMPP-10-3	10	0.4	5,500	13.4	1.1	3,300

$$v_x = \frac{4M}{(\rho\pi d_s^2)} \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{dv_x}{dx} \quad (2)$$

ここで、単孔吐出量を M 、密度を ρ 、各位置における繊維直径を d_s 、紡糸速度 v_x 、ひずみ速度を $\dot{\epsilon}$ とした。図2に吐出口からの位置に対するひずみ速度変化をそれぞれ示した。PP-STD に対し PP-LMC-10 の最大ひずみ速度が20%程度低下したことが分かる。このことから、低立体規則性PPの添加により紡糸線での急激な変形が抑制されたことが示唆される。また、PP-STD に対し PP-LMC-10 の最大ひずみ速度のピーク位置が下流へシフトしたことから、低立体規則性PPの添加により紡糸線での結晶化が抑制され、変形位置が下流へシフトしたことが示唆される。ここで示したひずみ速度の値は、紡糸線上の直径変化を10 cm間隔で測定した結果に基づいたものであり、その絶対値は、測定間隔を変更することで変化することから、定性的な議論に留める。

ここで、低立体規則性PPの添加によりPPの結晶化が抑制されると述べたが、高立体規則性PPは室温環境下での結晶化速度が著しく速いため、汎用性の高いポリマーであるにもかかわらず、その正確な結晶化速度の測定はこれまで出来ておらず、低立体規則性PPを添加することによりどの程度結晶化が抑制されるのかを定量化出来ていなかった⁶⁾。

そこで、低立体規則性PP添加によるPPの結晶化抑制効果について、FLASH DSCを用いた測定を行った。試料にはIPP-100% (Y 2005 GP: (株)プライムポリマー社製, $T_m = 161^\circ\text{C}$, $M_w = 2.0 \times 10^5$, $M_w/M_n = 4.8$) と LMPP-10% (Y 2005 GP/LMPP = 90 wt%/10 wt%) を用いた。図3に等温結晶化開始時から結晶化完了時までの発熱量の積分値を100%とした時の、結晶化時間に対する相対結晶化度曲線を示した。相対結晶化度が50%に到達する半量結晶化時間で比較すると、IPP-100%が0.066秒であった

Fig. 2 Strain rate profiles of spin-line at the take-up velocity of 4,000 m/min for standard PP and PP blend containing low-molecular-weight and low tacticity component

Fig. 3 Time variation of relative crystallinity for standard PP and PP blend containing low tacticity component

のに対し、LMPP-10%は0.094秒と半量結晶化時間が1.5倍程度遅くなっていることが確認された。

スパンボンド不織布成形において、紡糸速度4000 m/min程度のPP繊維の結晶化がダイからコレクターまでの3.5 mの間で完了すると考えた場合、その時間は0.2秒以下となる。厳密に述べると、紡糸線上での結晶化可能な温度域は、細化完了点から室温に到達するまでの区間程度であり、この区間に繊維が滞在する時間で結晶化が完了するためには、配向誘起の構造形成が不可欠である。Flash DSCを用いた結晶化速度の測定結果は、配向結晶化などの高次構造形成の因子を含まない結果であることを鑑みれば、半量結晶化時間のオーダーから見ても妥当性があるといえる。

このことから、低立体規則性PPの添加による紡糸性の向上には、紡糸線上での結晶化抑制とそれに伴う急激な変形の抑制効果が起因していると考えられる。

3.2 細繊維化がPPスパンボンド不織布の性能へ及ぼす効果

図4に不織布の均一性評価により得た、IPP-100, LMPP-10-1, LMPP-10-2, LMPP-10-3のグレースケールのヒ

Fig. 4 Gray scale histogram of the image of spunbond nonwoven fabrics for standard PP and PP blend containing low tacticity component with different fiber fineness

Table 2 Load at 5% strain, strain at break and tensile strength of various PP blends nonwoven fabrics produced under the limit condition of stable spinning

Sample Code	Throughput (g/min/hole)	Cabin Pressure (Pa)	Fiber Diameter (μm)	Fiber Fineness (denier)	Load at 5% Strain (N/5 cm)		Strain at Break (%)		Tensile Strength (N/5 cm)	
					MD	TD	MD	TD	MD	TD
IPP-100	0.6	4,500	16.1	1.7	9.3	2.3	43	50	32	15
LMPP-10-1	0.6	6,500	14.7	1.4	6.2	1.2	60	69	32	17
LMPP-10-2	0.5	6,500	13.2	1.1	8.7	1.5	72	79	45	20
LMPP-10-3	0.4	5,500	13.4	1.1	8.8	1.4	67	87	45	21

ストグラムを示した。IPP-100 に対し、LMPP-10-1, LMPP-10-2, LMPP-10-3 はヒストグラムのピークが高いグレースケール値を示し、その分布も狭いことが確認できる。このことから、低立体規則性 PP 添加による細繊維度を可能としたことで、繊維の分散性が向上し、不織布の均一性が向上したことが分かる。

次に、図 5 に引張試験により得た IPP-100, LMPP-10-1, LMPP-10-2, LMPP-10-3 の不織布の、MD 方向、TD 方向における張力-ひずみ曲線をそれぞれ示した。更に、表 2 に図 5 を解析して得た MD 方向、TD 方向それぞれの 5% ひずみにおける張力、強度、破断ひずみを示した。ここで、5% ひずみにおける強度とは、不織布をひずみ 5% まで伸長した時に示す張力のことであり、初期弾性率と同じく不織布の剛性を示す指標となる。

IPP-100 と LMPP-10-1 の比較から、単孔吐出量を一定とした場合、LMPP を添加し $14.7\mu\text{m}$ (1.4 denier) まで細繊維化することにより、破断強度が向上することが分かった。更に単孔吐出量を少量化し、 $13.2\mu\text{m}$ (1.1 denier) まで細繊維化することにより、MD, TD 方向共に破断強度、破断ひずみが大幅に向上していることが分かった。一方、初期弾性率を示す 5% ひずみ強度は、繊維を細繊維化したにもかかわらず IPP-100 に比べ低い値を示し、不織布の柔軟性が向上したことが分かる。これは、低立体規則性 PP の添加により繊維の結晶化度が低下したことに起因すると考えられる。

細繊維化による不織布強度の向上には、エンボスで熱融着される繊維の本数が起因していると推察される。標準条件で成形した IPP-100 と、LMPP を 10 wt% 添加し細繊維化条件で成形した LMPP-10-2 について、スパンボンド不織布のエンボス点を拡大した SEM 画像を図 6 に示した。この図から、LMPP を添加し細繊維化することで、エンボス点で熱融着される繊維の本数が増えていることが確認できる。細繊維化により、エンボスで熱融着される繊維の本数が増えることで、不織布中の繊維の拘束力が強くなり不織布の強度が向上したと考えられる。

4. 結 言

本報では、PP スパンボンド不織布の製造における、細繊維化条件での紡糸安定性向上と不織布の均一性、力学物性、柔軟性のバランス改良を試みた。不織布を構成する IPP 繊維に低立体規則性 PP (LMPP) をブレンドすることで、紡糸安定性、高速紡糸性に優れ、均一性、強度、柔軟性の

Fig. 5 Load-Strain curves in MD and TD of spunbond nonwoven fabrics for standard PP and PP blend containing low tacticity component with different fiber fineness

バランスに優れた不織布の工業的な生産が可能となった。

特に紡糸性の安定化と細繊維化には、低立体規則性 PP を添加することによる、紡糸線での結晶化抑制効果と、これに伴う繊維の急激な変形（ネック状変形）の抑制効果が起因していると考えた。

IPP-100, 16.1 μ m (1.7denier)
Throughput : 0.6g/min/hole
Cabin Pressure : 4,500Pa

MD Strength : 32N/5cm

TD Strength : 15N/5cm

LMPP-10-2, 13.2 μ m (1.1denier)
Throughput : 0.5g/min/hole
Cabin Pressure : 6,500Pa

MD Strength : 45N/5cm

TD Strength : 20N/5cm

Fig.6 Enlarged view of embossing pattern for standard PP and PP blend containing low tacticity component with different fiber fineness observed with SEM

参 考 文 献

- 1) ㈱東レリサーチセンター：不織布の最新技術と用途展開，(株)黎明社，6(2011)
- 2) ㈱東レリサーチセンター：不織布の最新技術と用途展開，(株)黎明社，330(2011)
- 3) ㈱東レリサーチセンター：不織布の最新技術と用途展開，(株)黎明社，36(2011)
- 4) 郡洋平，宝田亘，伊藤浩志，武部智明，南裕，金井俊孝，鞠谷雄士：成形加工'08，**20**(11)，831(2008)
- 5) Okumura, A., Ito, H., Kikutani, T., Kanai, T. : Polymer Processing Society Annual Meeting in Leipzig, PPS-21(2005)
- 6) METTLER TOLEDO 社：技術資料「超高速 DSC 測定装置」