

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリエチレンテレフタレート的高速紡糸における繊維構造の形成機構
Title(English)	
著者(和文)	鞠谷雄士
Author(English)	TAKESHI KIKUTANI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1345号, 授与年月日:1982年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第1345号, Conferred date:1982/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ポリエチレンテレフタレートの高速紡糸

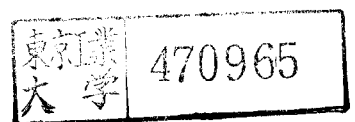
における繊維構造の形成機構

東京工業大学

理工学研究科繊維工学専攻

D 9 0 2 0

鞠谷 雄士



「ポリエチレンテレフタレートの高速紡糸

における繊維構造の形成機構」

目 次

第 1 章	緒 論	1
1. 1	本論文の背景と概要	1
1. 2	試料と紡糸方法	4
1. 2. 1	試料	4
1. 2. 2	紡糸方法	4
第 2 章	高速紡糸ポリエチレンテレフタレートの X線回折による微細構造	6
2. 1	緒言	6
2. 2	X線回折像の紡糸速度に伴う変化	8
2. 2. 1	実験方法	8
2. 2. 2	PET の構造因子の計算	8
2. 2. 3	曲線の分離	13
2. 2. 4	X線回折像の紡糸速度に伴う変化	13
2. 3	格子定数の変化	17
2. 3. 1	実験方法	17
2. 3. 2	解析方法	18
2. 3. 3	結果と考察	20
2. 4	微結晶のサイズと形状	24
2. 4. 1	解析方法	24
	(a) 広角X線回折による微結晶サイズの解析法	
	(b) Hosemannプロットに使用する面	
	(c) 小角回折パターンのシミュレーション	
2. 4. 2	結果と考察	29
2. 5	配向中間相の概念を導入した結晶化度 および結晶配向因子	35

2. 5. 1	配向中間相の概念の導入について	35
2. 5. 2	配向中間相の分離	36
2. 5. 3	結晶配向因子の計算法	41
2. 5. 4	結晶化度の測定	43
2. 5. 5	結晶配向因子	44
2. 5. 6	結晶相, 配向中間相, 非晶相の重量分率	51
2. 6	結言	54
第3章	高速紡糸により発現する断面不均一構造	56
3. 1	緒言	56
3. 2	断面における光学的構造の異方性	57
3. 2. 1	実験方法	57
	(a) 偏光顕微鏡による観察	
	(b) 干渉顕微鏡による異方性の定量化	
	(c) 浸漬液の調製および屈折率の測定	
3. 2. 2	結果と考察	59
3. 3	密度分布の推定	70
3. 3. 1	屈折率と密度の関係	70
3. 3. 2	結果と考察	71
3. 4	アルカリ処理による不均一構造の分離	75
3. 4. 1	序説	75
3. 4. 2	実験方法	75
3. 4. 3	広角X線回折像の変化	75
3. 4. 4	小角X線回折像の変化	76
3. 5	結言	79
第4章	高速紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維の 構造と物性	80
4. 1	緒言	80
4. 2	力学的性質	81
4. 2. 1	引張試験	81
4. 2. 2	結果と考察	81

4. 3	複屈折と密度	88
4. 3. 1	実験方法	88
	(a) 複屈折	
	(b) 密度	
4. 3. 2	結果と考察	89
4. 4	染色による検討	94
4. 4. 1	染色法	94
4. 4. 2	染色速度	95
4. 5	熱的性質	96
4. 5. 1	実験方法	96
	(a) 沸水収縮	
	(b) TMA 測定	
	(c) DSC 測定	
4. 5. 2	結果と考察	97
4. 6	熱処理による物性・構造の変化	105
4. 6. 1	序説	105
4. 6. 2	熱処理	105
4. 6. 3	結果と考察	106
4. 7	結言	118
第5章	高速紡糸過程における構造発生	120
5. 1	緒言	120
5. 2	高速紡糸過程における糸の細化挙動	122
5. 2. 1	実験方法	122
	(a) 紡糸	
	(b) 直径の測定	
5. 2. 2	結果と考察	124
5. 3	高速紡糸過程の現象論的解析	136
5. 3. 1	紡糸シミュレーション	136
5. 3. 2	急激な細化に関する考察	137
	(a) 配向結晶化への考慮	
	(b) necking への考慮	

5 . 4	高速紡糸過程中的の構造発生について	159
5 . 5	結言	168
第 6 章	総括	172
付 録	「干渉顕微鏡による繊維の屈折率分布の測定」	
A . 1	緒言	A .1
A . 2	解析法	A .3
A . 3	計算機シミュレーションと考察	A .6

第 1 章 緒 論

1. 1 本論文の背景と概要

従来、溶融紡糸による合成繊維の製造は、紡糸、延伸、および加工の 3 工程に分かれ、紡糸延伸工程は、合繊製造業者 (Fiber Producer)、加工工程は、糸加工業者 (Throwster) により、行われてきた。しかし、需要の増大に伴う生産規模の、大型化、高速化から、工程の合理化、省力化が追求されるようになり、延伸工程を省略し、紡糸工程のみで、良好な性質を持つ繊維を製造する方法が検討された。これに対し、紡糸工程と延伸工程を連続化する直接紡糸延伸法 (DSD) とともに注目されたのが、高速紡糸技術で、これは、高速で溶融体を延伸することによる分子配向の向上をねらったものである。その後、石油危機、発展途上国の追い上げ、輸入増加や需要の飽和、さらに過剰設備投資などから、合繊産業は厳しい構造不況に陥り、さらに徹底した工程の合理化、省力化とともに、製品の多様化や高付加価値化など、非価格競争力の増強も、望まれるようになった。このような状況のもとで、三大合繊の中でも、最も汎用性の高い ポリエチレニテレフタレート [Poly(ethylene-terephthalate), 以下 PET と略記する] の高速紡糸技術は、DTY (Draw textured yarn) 用原糸としての POY (Partially oriented yarn) の供給として、実用化の段階へ入って行った。この POY-DTY システムは、紡糸・延伸・加工の 3 工程を、紡糸・延伸仮撚の 2 工程に集積したもので、後段で、延伸と巻縮加工を同時に行うために、熱安定性が高く、延伸倍率の比較的低い原糸が必要である。このために PET

を $2,500 \sim 4,000 \text{ m/min}$ の高速で紡糸した、ある程度の配向を持つ、非晶性の繊維が供給糸として、使用されている。

ところで、PET をさらに高速 ($5,000 \text{ m/min}$ 以上) で紡糸すると、高配向・高結晶性の繊維が得られるようになる。これは、高速化に伴う配向度の増加が、結晶化速度を著しく増大させる、いわゆる配向結晶化の効果によるものである。現在では、 $6,000 \text{ m/min}$ 級の実用高速巻取機も市販される様になり、ダイレクトファブリケーションによる、FOY (Fully oriented yarn) の製造に対しても、大きな関心が寄せられている。また、この速度域では、製品の多様化にからみ、従来の紡糸・延伸工程では得られない、特殊な繊維の製造の可能性も、期待されている。^{1)~4)}

PET の高速紡糸に関する文献は、Ziabicki⁵⁾ の報告を始めとして、 $4,000 \text{ m/min}$ 以下の、POY の領域に関するもの、^{6)~11)} また、最近はやい高速の、高結晶・高配向糸に関するもの^{12)~14), 19), 48)} と、徐々に数が増えつつある。学問的にも、高速紡糸は、配向制御の方法論として、また ミリ秒カントのオーダーの急速な配向結晶化現象として、興味ある内容を、数多く含んでいる。

以上のような背景のもとに、本研究では、 $1,000 \sim 9,000 \text{ m/min}$ の速度で PET を紡糸し、得られる繊維の構造・物性を明らかにするとともに、紡糸過程中的の繊維構造の形成機構について検討することを目的とした。本論文の構成は、以下に記す通りである。

第2章では、高速紡糸した PET 繊維の微細構造を X 線により検討し、格子パラメータ、微結晶のサイズと形状を、 $5,000 \text{ m/min}$ 以上の、結晶性繊維について調べた。また、結晶相、非晶相の他に、第3相として、配向中間相の概念を導入し、これら3相の回折強度を分離評価する

ことにより、結晶配向度、結晶相、配向中間相、非晶相の重量分率の紡糸速度依存性について検討した。

第3章では、特に $7,000 \text{ m/min}$ 以上の超高速で観察される、着しい繊維断面内の不均一構造に着目し、これを干渉顕微鏡を用いて定量的に解析し、複屈折の不均一性の、紡糸速度、冷却条件に対する依存性を明らかにした。また、密度、結晶性などの断面内分布についても検討した。

第4章では、力学的性質、配向度、密度、染色性、熱的性質など、直接繊維の性能と結び付く諸物性について検討し、その紡糸速度依存性を調べ、結果について、第2章・第3章で得られた知見を合わせ、考察した。また、巻取繊維を種々の条件下で熱処理し、その構造変化について、検討した。

第5章では、高速紡糸過程での構造発生に関する知見を得るため、紡糸道での、糸の直径変化を測定した。その結果、巻取繊維が結晶性を示す $5,000 \text{ m/min}$ 以上の紡糸速度で、紡糸過程中に糸条が急激に細化する部分が存在することを見出した。この事実に対し、構造発生との対応という観点から、従来行われている溶融紡糸過程のシミュレーションに、配向結晶化と歪み硬化の要素を導入して検討し、高速紡糸過程での結晶化機構の特殊性に関する考察を行った。さらに、2~4章で得た高速紡糸繊維の構造・物性に関する知見と、紡糸過程での繊維構造の形成機構を対比させ、相互の関係について考察した。

第6章は総括であり、第2章から第5章までで得られた知見をまとめ、PETの高速紡糸における繊維構造の形成機構について、統合的に述べた。

1.2 試料と紡糸方法

1.2.1 試料

試料は、ポリエチレンテレフタレートチップ（帝人, strand, $[\eta] = 0.72$, $M_v = 20,500$ ）を使用し、紡糸前に3日以上減圧下 100°C で乾燥した。PETと比較するために、ポリエステル・エーテル（ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-p-p'-ジカルボキシレート, 旭化成, $\eta_{sp}/c = 0.867$ at 320°C ），マイソタクティックポリプロピレン（宇部興産, $MFI = 9$ ），ナイロン66（旭化成 分子量約30,000）についての実験を、3章、5章の一部に加えた。ポリエステルエーテル、ナイロン66については、やはり紡糸前にチップを減圧乾燥した。

1.2.2 紡糸方法

紡糸装置は直径25 mmのスクリューを持つエクストルーダーと、吐出量制御用のギヤポンプから成る。バレル温度は熱電対により検出、制御する。また別に、溶融ポリマーに接触させた温度計で樹脂温度を検出する。吐出量はギヤポンプの回転数、前後の圧力を一定に保って制御する。巻取りには、直流モーターに直結の、二段階の直径（前端直径11 cm, 後端直径23 cm）をもち、その間は一パ状に結ばれているボビンを使用した。巻取機は、紡糸ノズル下3.5 mに位置し、紡糸ノズルの下2 mにわたり、横風による冷却を行うことができる。以上の紡糸巻取系は、当研究室試作の高速紡糸装置であり、速度10,000 m/min以上まで紡糸する能力を持つ。

2~4章の測定に使用した試料の紡糸条件は、表1.1に示す通りである。

Mass flow rate	5.78 g/min·hole
Melting temperature	293 °C
Quenching conditions	
Air temperature	-2 °C
Air velocity	40 cm/sec
Spinneret	0.5mm ϕ , 4holes
Take-up velocity	1000-9000 m/min

Table1.1 Spinning conditions for high speed
 melt spinning of PET.

なお、1000 m/min で紡糸した繊維を 80°C で 3.5 倍に延伸し、その後 170°C で 1 時間 固定長で熱処理して、延伸熱処理繊維（図、表の中で Drawn & Annealed 又は D.A. と略記する）を作製し、高速紡糸繊維の構造と比較するために使用した。

第2章 高速紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維の X線解析による微細構造

2.1 緒言

X線は物質を作る原子中の電子によって散乱され、物質からの回折は、これら各電子による散乱X線の干渉の結果で決まる。従って、X線回折により、秩序状態と無秩序状態の分離が可能となる。高分子物質では、微細構造の秩序によりマクロな物性が大きく左右されるため、解析の手段として、X線回折が特に有用である。PETの高速紡糸においては、紡糸速度 4,000 ~ 5,000 m/min を境として、巻取繊維の広角X線回折像は、散漫なハローから鋭いスポットを持つものになり、非晶性から結晶性への大きな構造変化を示す。

汎用性高分子であるPETの結晶構造は三斜晶で、単位格子内に一つのモノマーユニット $\left[\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]$ を含む。¹⁵⁾ 結晶変態に関する報告はみられない。このPETに対するX線的研究は数多く存在し、種々の観点から、定性的・定量的解析が行われている。本章では、高速紡糸したPET繊維のX線による解析を行い、以下の諸点について、微細構造の紡糸速度に伴う変化を調べた。

- (1) 格子パラメータ
- (2) 微結晶のサイズと形状
- (3) 結晶配向
- (4) 結晶相、配向中間相、非晶相の重量分率

これらの解析には、多くの構造モデルの概念が含まれている。特に高分子に関しては、これらのモデルの中には、現在急速に発展している

ものも数多く、実際の系に忠実なモデルは、未だわかっていない。従って
本章で用いた定量的な解釈には不確かさを伴うものもあり、将来にわた
り、必ずしも永続的な意味を持ち続けるとは限らないが、実験結果その
ものは事実である。

2.2 X線回折像の紡糸速度に伴う変化

2.2.1 実験方法

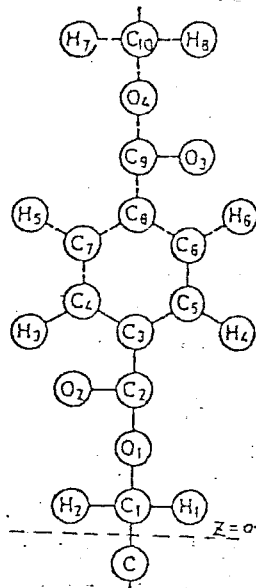
理学電機社製X線回折装置を用い、高速紡糸PET繊維の、広角、小角X線回折像の写真撮影を行った。広角写真は、カメラ長 30 mm, 40 kV・60 mA で 30 分露光した。また、ディフラクトメータにより、強度分布曲線を求めた。小角写真は、カメラ長 320 mm, 40 kV・60 mA で、20 時間露光した。この写真を、サクラフォトデンシトメータを用い、解析した。

2.2.2 PETの構造因子の計算

表2.1に示す Tomashpol'skii⁽⁶⁾による格子パラメータと原子座標のデータを用い、(hkl)面の面間隔と構造因子を計算し、C軸配向PETのX線回折像と、各スポットの理想強度を求めた。面間隔 d_{hkl} は、次式で与えられる。

$$d_{hkl} = \frac{\left[\frac{h}{a} \begin{vmatrix} \frac{a}{a} \cos \gamma \cos \beta \\ \frac{b}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{c}{c} \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{c}{c} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{vmatrix} \right]}{\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}} \quad (2.1)$$

$a = 4.52 \text{ \AA}$	$\alpha = 101^\circ$
$b = 5.98 \text{ \AA}$	$\beta = 118^\circ$
$c = 10.77 \text{ \AA}$	$\gamma = 111^\circ$



	X	Y	Z
C ₁	0.1356	-0.5382	0.4308
C ₂	-0.1808	-1.0764	2.5848
C ₃	0.0904	-0.5382	4.2003
C ₄	-0.3616	-1.5548	4.8680
C ₅	0.5876	1.0764	4.7927
C ₆	0.3616	1.5548	5.9020
C ₇	-0.5876	-1.0764	5.9773
C ₈	-0.0904	0.5382	6.5697
C ₉	0.1808	1.0764	8.1852
C ₁₀	-0.1356	0.5382	10.3392
O ₁	0.4520	0.0000	2.0463
O ₂	-0.3616	-2.4518	2.2079
O ₃	0.3616	2.4518	8.5621
O ₄	-0.4520	0.0000	8.7237
H ₁	-0.7232	-1.9136	-0.2154
H ₂	0.3842	-1.3455	-0.2477
H ₃	-0.9040	-2.9900	4.4157
H ₄	0.8136	1.9734	4.1465
H ₅	-0.8136	-1.9734	6.6235
H ₆	0.9040	2.9900	6.3543
H ₇	0.7232	1.9136	10.9854
H ₈	-0.3842	1.3455	11.0177
C	0.1356	0.5382	-0.4308

Table 2.1 The unit cell parameters, the chemical repeating unit and the atomic coordinates of PET crystal reported from Tomashpol'skii and Markova.

また 結晶 C 軸と (hkl) 面の法線とのなす角 φ_{hkl} は.

$$\cos \varphi_{hkl} = \frac{l}{c} d_{hkl} \quad \text{--- (2.2)}$$

平板フィルムの写真上での方位角 δ_{hkl} は.

$$\cos \delta_{hkl} = \frac{\cos \varphi_{hkl}}{\cos \theta} \quad \text{--- (2.3)}$$

である。

構造因子 F_{hkl} は、次式より求めた。

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp [2\pi i (h x_n + k y_n + l z_n)] \quad \text{--- (2.4)}$$

ここで 原子散乱因子 f は、表 2.2 の値を用い、次式より求めた。

$$f = A \exp(-a \sin^2 \theta) + B \exp(-b \sin^2 \theta) \quad \text{--- (2.5)}$$

	A	B	a	b
H	0.3796	0.6204	2.81	12.58
C	2.240	3.76	0.413	9.91
O	3.093	4.907	0.529	6.22

Table 2.2 Coefficients for the atomic scattering factors.

この結果を、図 2.1 と 表 2.3 に示す。図 2.1 は、実際に得られた回折写真の各スポットについて、面指数を示したものである。表 2.3 は、主要な面の面間隔と、c 軸配向の場合の反射の位置、反射強度である。反射強度については、ローレンツ因子、偏光因子などの補正は行っていない。各面からの強度の相対関係は、実測強度や Bunn¹⁵⁾ による計算値と比較すると、(103) や (003) は、かなり低い値が得られており、若干くい違うものもみられるが、全般的には、良く一致している。従って、この構造因子 計算は、任意の (hkl) 面の強度の予想や、未確認の反射スポットの指数づけに、ある程度の有用性を持つものと思われる。

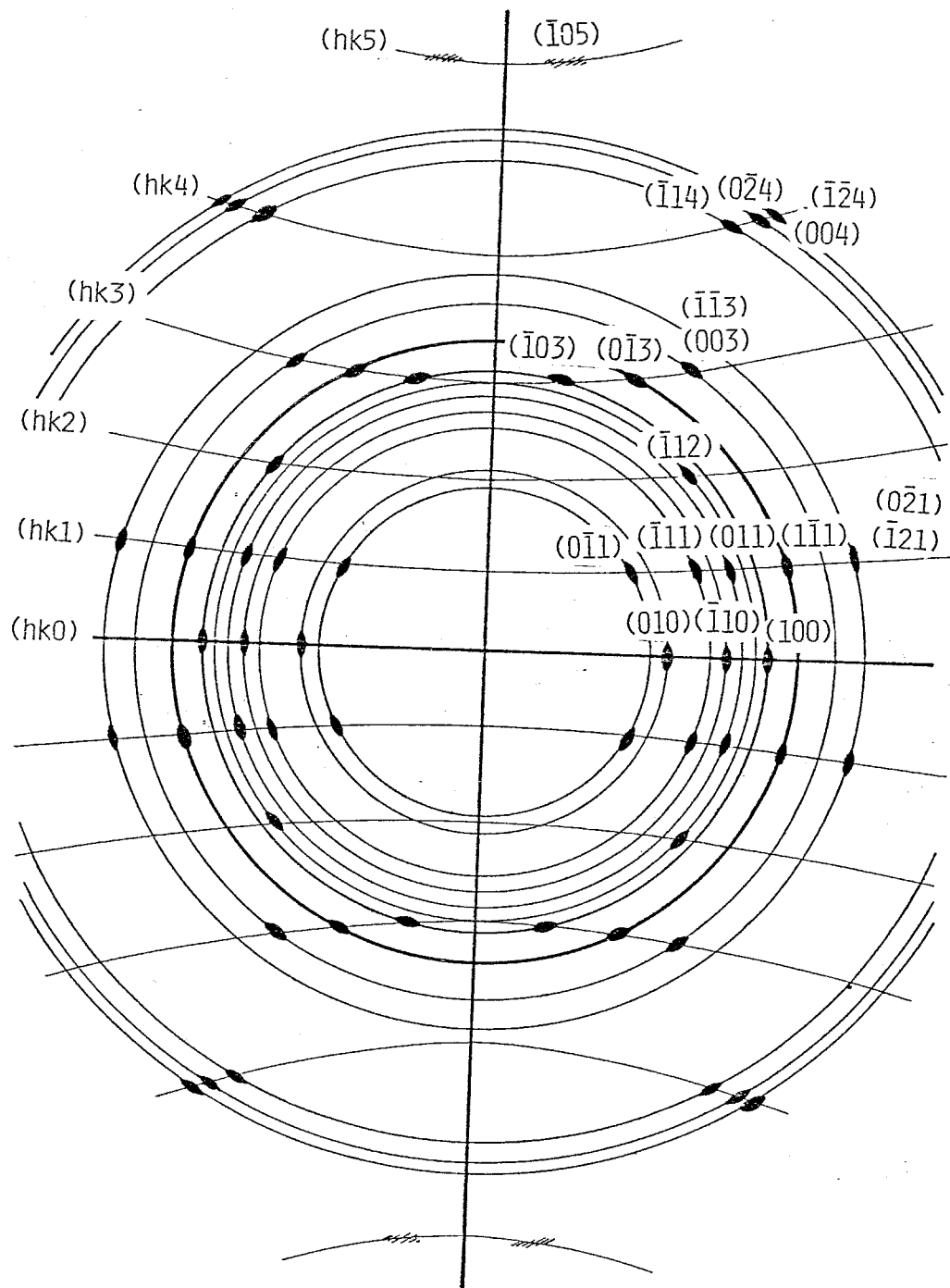


Fig.2.1 Wide-angle X-ray diffraction patterns of PET fibers which are calculated from Tomashpol'skii's unit cell constant.

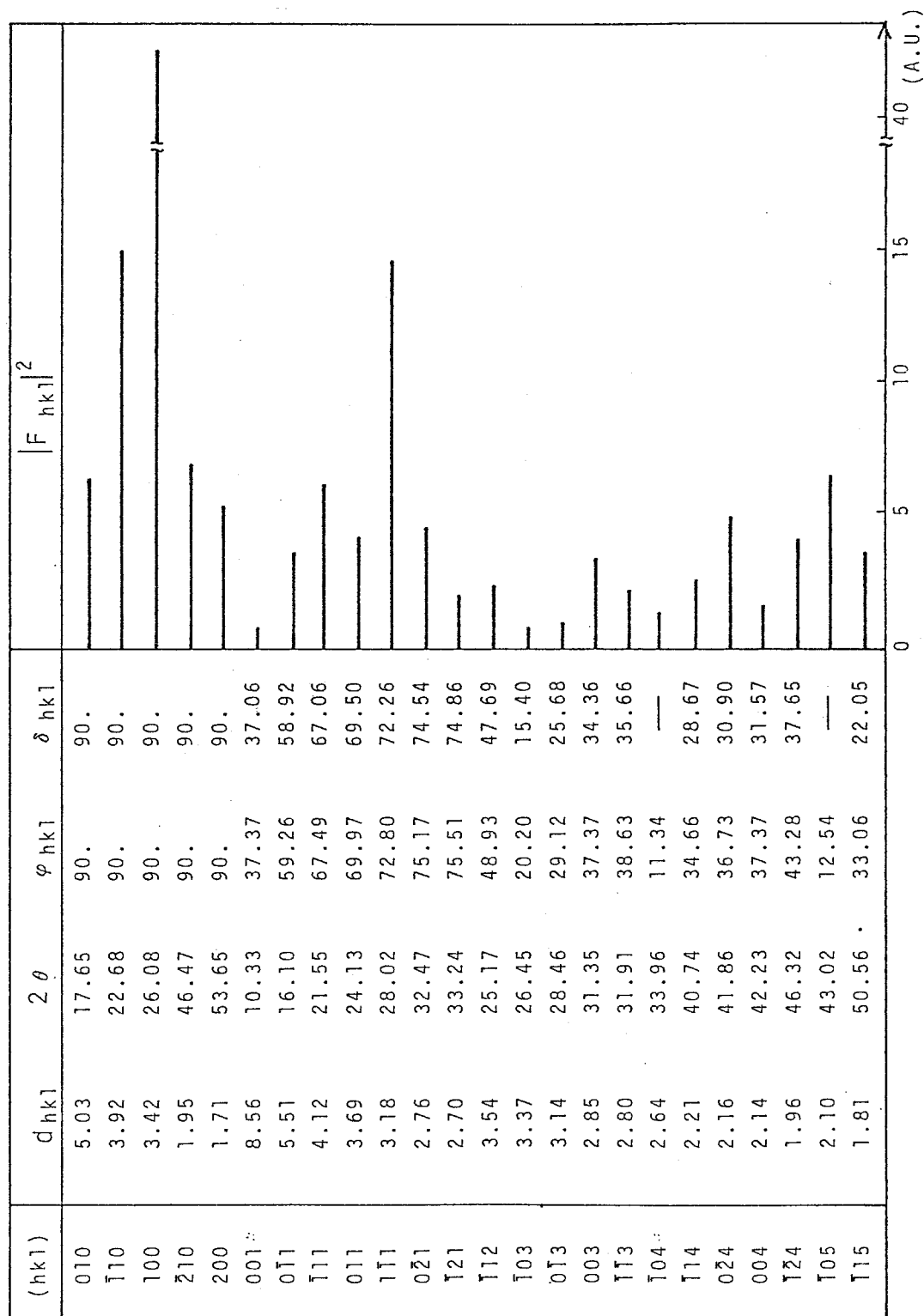


Table 2.3 Calculated d-spacings and structure factors.

2.2.3 曲線の分離

本章では、いくつかの解析で、曲線の分離 (curve resolution) を行っている。使用する関数の形として、以下に示す3種類を用いた。¹⁷⁾

$$I(\phi) = I_0 \cdot 2^{-4z^2} \quad (\text{Gauss}) \quad \text{--- (2.6)}$$

$$I(\phi) = \frac{I_0}{1 + 4z^2} \quad (\text{Cauchy}) \quad \text{--- (2.7)}$$

$$I(\phi) = \frac{I_0}{[1 + 4z^2(2^{1/m} - 1)]^m} \quad (\text{Pearson VII}) \quad \text{--- (2.8)}$$

ここで

$$\left\{ \begin{array}{l} z = \frac{\phi - \phi_0}{\beta} \\ \phi_0: \text{ピーク位置} \\ \beta: \text{半価巾} \\ I_0: \text{ピーク強度} \end{array} \right. \quad \text{である。}$$

各々のカーブの形状を、図2.2に示す。Pearson VII型は、Gauss型と、Cauchy型の曲線の間の中間の形状を表わす関数で、 $m=1$ でCauchy型になり、 m を大きくしていくとGauss型に近づく。曲線の分離は、試行錯誤法により行い、 β , ϕ_0 , I_0 , m の値を決定した。

2.2.4 紡糸速度に伴うX線回折像の変化

図2.3, 2.4に、1,000 ~ 9,000 m/minで紡糸した繊維および、延伸熱処理繊維の、X線回折像を示す。図2.3の広角回折像は、1,000 ~ 4,000 m/minでは非晶性の散漫なハローを示すが、3,000, 4,000 m/minあたりでは、このハローの強度が赤道に集中していることがわかる。

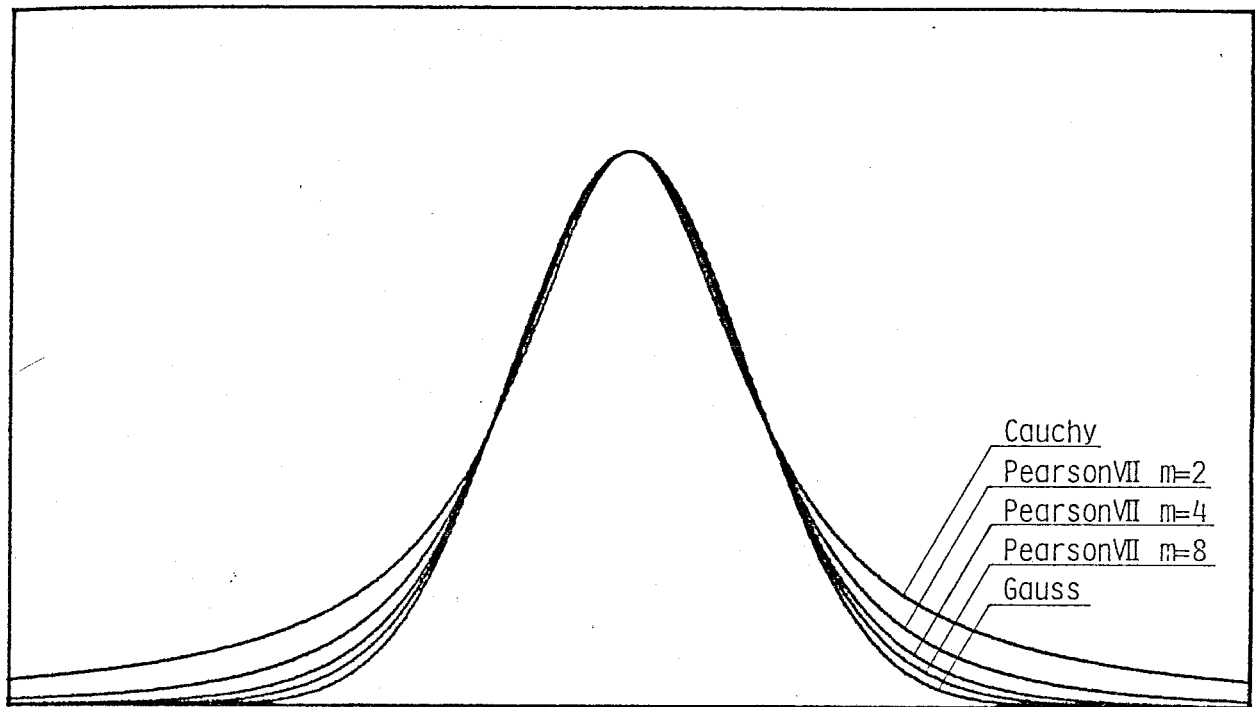


Fig.2.2 Comparison of the shape of Gaussian, Pearson VII and Cauchy functions.

これは、何らかの秩序を持つ配向した構造の存在を示唆するものである。5,000 m/min になると、結晶性の反射が現われ始め、6,000 m/min 以上で、この反射はかなりシャープになり、高配向、高結晶性の構造が形成されていることがわかる。写真で見ると、6,000 m/min 以上の差は、ほとんどみられない。延伸熱処理繊維の回折像も、同様な高配向・高結晶性を示す。図2.4の小角回折像は、5,000 m/min 以上の繊維について得られた。図2.5は、これを図式的に示したものである。5,000, 6,000 m/min では、特異な十字型の4点像が得られる。これが8,000 9,000 m/min になると、子午線上の逆三角形の反射に変化する。またこの速度域では、赤道上にボイド散乱と思われる鋭いストロークが現われる。7,000 m/min では、この両者のパターンが混在しているようにみえる。十字型パターンの赤道線を含む角は引き速度の増加に伴い小さ

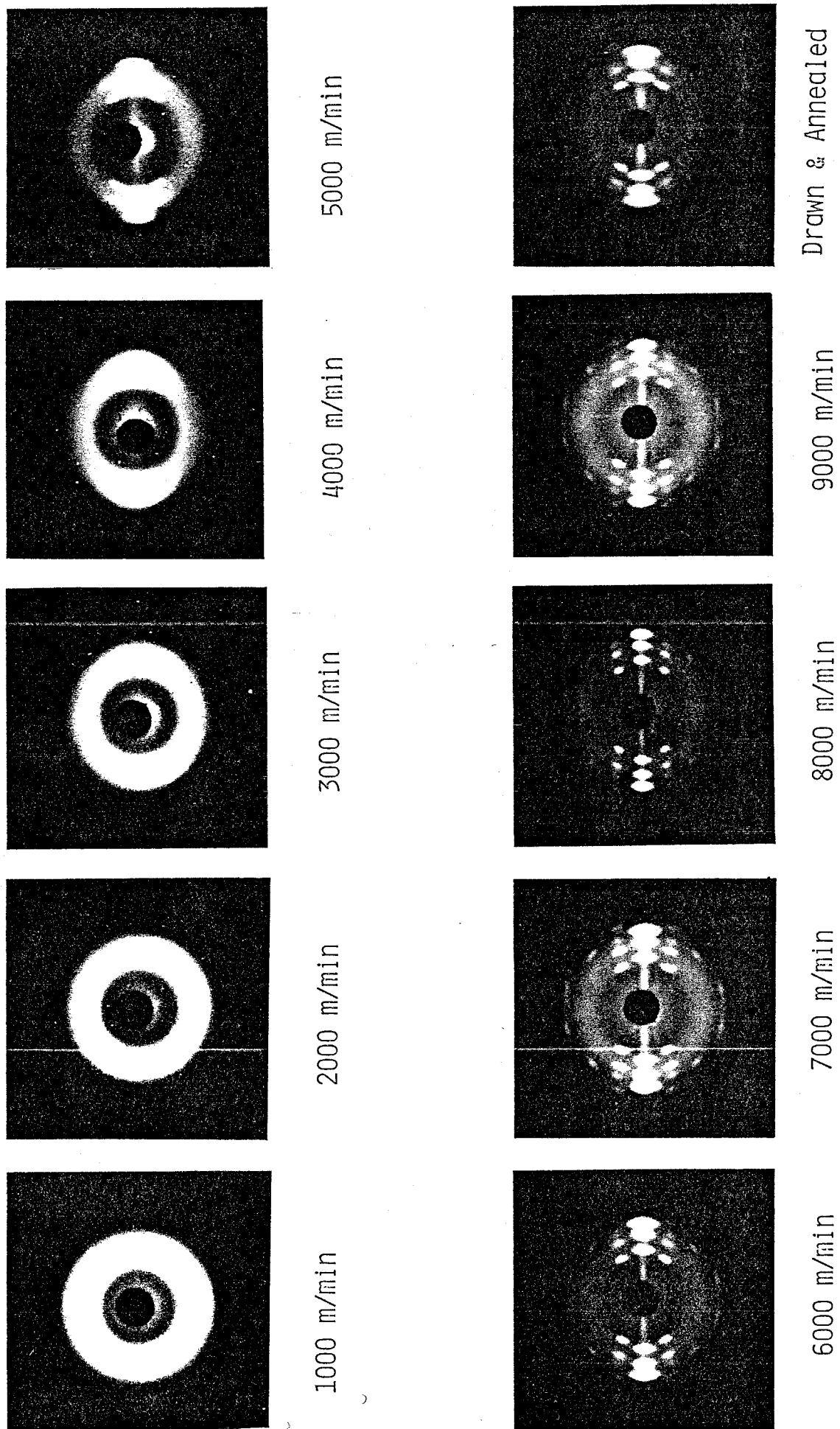
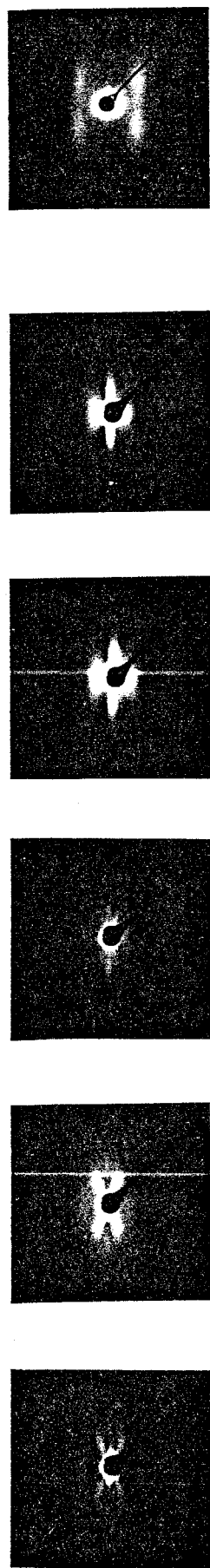


Fig.2.3 Wide-angle X-ray diffraction patterns of PET fibers.



5000 m/min 6000 m/min 7000 m/min 8000 m/min 9000 m/min Drawn & Annealed

Fig.2.4 Small-angle X-ray diffraction patterns of PET fibers

5000 m/min	6000 m/min	7000 m/min	8000 m/min	9000 m/min	Drawn & Annealed
x-shaped four-spot reflection		mixed	two-spot reflection, each spot shows a triangle shape. Void diffraction		four-spot reflection

Fig.2.5 Schematic illustrations of Small-angle X-ray diffraction patterns of PET fibers.

くなり、高速ほど偏平のX字型になる。また、特に 7,000 m/min ではパターン全体が低角度側にあり、これに対応する構造が大きなサイズになっていることがわかる。なお、延伸熱処理繊維の小角回折像は、通常の4点像を示し、その長周期は、高速紡糸繊維に比べ、かなり小さい。

以上のように、X線回折像の変化から、PET高速紡糸繊維の構造は、5,000 m/min と 7,000 m/min あたりを境に大きく変化していることが推察できる。

2.3 格子定数の変化

2.3.1 実験方法

結晶反射の回折角 2θ から面間隔、格子定数を決定し、試料の生成条件による変化を検討する場合、そのピーク位置を高い精度で測定することが必要である。本研究では、特に次の点に注意した。まずディフラクトメータの機械的誤差の影響を小さくするため、回転を一方向に限定し、左右両ピークの幅 4θ を測定した。また、試料のディフラクトメータ中心からのずれの影響を、次式により補正した。

$$\Delta\theta = 2\theta_{obs} - 2\theta_{true} \quad \text{--- (2.9)}$$

$$R \sin \Delta\theta = \Delta d \sin 2\theta_{true} \quad \text{--- (2.10)}$$

ここで、図2.6に示すように、 $\Delta\theta$ は測定される回折角 $2\theta_{obs}$ と、真の回折角 $2\theta_{true}$ の差、 Δd は、試料のディフラクトメータ中心からのずれである。試料の両面に貼り付けたアルミ箔の(111)面の回折角から Δd を決定し、これを用いて試料からの反射の回折角を補正した。

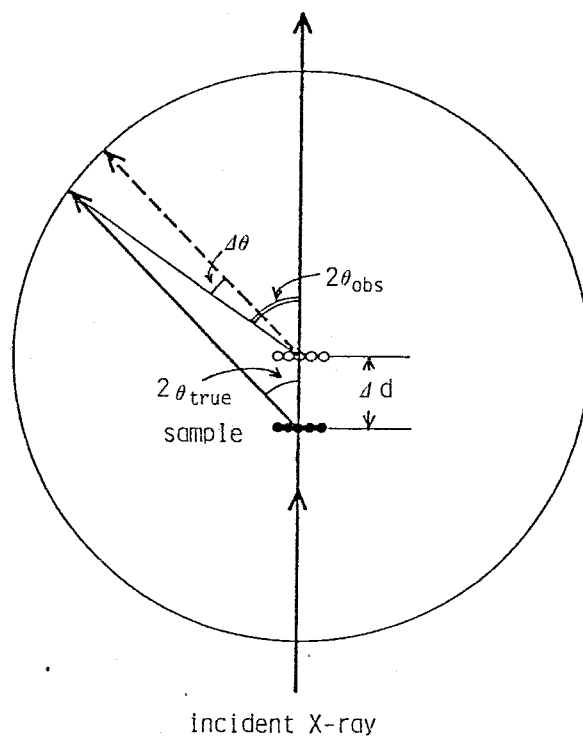


Fig.2.6 Influence of sample displacement from the center of diffractometer(Δd) on the Bragg angle shift ($\Delta\theta$).

この結果、回折角 2θ は、6,000 m/min 以上の繊維の (010), (110) (100) については、 $\pm 0.03^\circ$ (面間隔で、約 $\pm 0.005 \text{ \AA}$) の精度で再現性があるが、5,000 m/min は反射がやや散漫なため、同じ面に対し、 $\pm 0.07^\circ$ (面間隔 $\pm 0.01 \text{ \AA}$) 程度の精度である。

2.3.2 解析方法

面間隔 d は、Bragg の式から求められる。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{--- (2.11)}$$

ここで λ は $\text{Cu K}\alpha$ 線の波長 ($1.54178 \text{ \AA}$) である。

格子定数の決定法を次に示す。実空間の格子ベクトルを a, b, c , α, β, γ , これに対する逆格子ベクトルを a^*, b^*, c^* ,

b^*, c^* ($a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$) とおくと、実空間の (hkl) 面の法線ベクトル S_{hkl} は、

$$S_{hkl} = h a^* + k b^* + l c^* \quad \text{--- (2.12)}$$

また $|S_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} \quad \text{--- (2.13)}$

従って

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk a^* b^* \cos \gamma^* + 2kl b^* c^* \cos \alpha^* + 2lh c^* a^* \cos \beta^* \quad \text{--- (2.14)}$$

複数の面 $(h_i k_i l_i)$ について回折角 θ_i から面間隔 $d_{hkl i}$ を求め、(2.14) 式に最小二乗法を適用して、 $a^{*2}, b^{*2}, c^{*2}, 2a^* b^* \cos \gamma^*, 2b^* c^* \cos \alpha^*, 2c^* a^* \cos \beta^*$ を求める。次式は最小二乗法の正規方程式である。

$$\begin{bmatrix} \sum h_i^4 & \sum h_i^2 k_i^2 & \sum h_i^2 l_i^2 & \sum h_i^3 k_i & \sum h_i^2 k_i l_i & \sum h_i^3 l_i \\ \sum h_i^2 k_i^2 & \sum k_i^4 & \sum k_i^2 l_i^2 & \sum h_i k_i^3 & \sum k_i^3 l_i & \sum h_i k_i l_i^2 \\ \sum h_i^2 l_i^2 & \sum k_i^2 l_i^2 & \sum l_i^4 & \sum h_i k_i l_i^2 & \sum k_i l_i^3 & \sum h_i l_i^3 \\ \sum h_i^3 k_i & \sum h_i k_i^3 & \sum h_i k_i l_i^2 & \sum h_i^2 k_i^2 & \sum h_i k_i^2 l_i & \sum h_i^2 k_i l_i \\ \sum h_i^2 k_i l_i & \sum k_i^3 l_i & \sum k_i l_i^3 & \sum h_i k_i l_i^2 & \sum k_i^2 l_i^2 & \sum h_i k_i l_i^2 \\ \sum h_i^3 l_i & \sum h_i k_i l_i^2 & \sum h_i l_i^3 & \sum h_i^2 k_i l_i & \sum h_i k_i l_i^2 & \sum h_i^2 l_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a^{*2} \\ b^{*2} \\ c^{*2} \\ 2a^* b^* \cos \gamma^* \\ 2b^* c^* \cos \alpha^* \\ 2c^* a^* \cos \beta^* \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \sum h_i^2 \left(\frac{1}{d_{hkl i}}\right)^2 \\ \sum k_i^2 \left(\frac{1}{d_{hkl i}}\right)^2 \\ \sum l_i^2 \left(\frac{1}{d_{hkl i}}\right)^2 \\ \sum h_i k_i \left(\frac{1}{d_{hkl i}}\right)^2 \\ \sum k_i l_i \left(\frac{1}{d_{hkl i}}\right)^2 \\ \sum l_i h_i \left(\frac{1}{d_{hkl i}}\right)^2 \end{bmatrix} \quad \text{--- (2.15)}$$

この6元一次方程式を Gauss の消去法により解いて6個の未知数を求め、逆格子パラメータ $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ を決定した。正格子パラメータと逆格子パラメータには、次の関係がある。

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*} & \cos \alpha &= \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \\ b &= \frac{c^* a^* \sin \beta^*}{V^*} & \cos \beta &= \frac{\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*} \\ c &= \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*} & \cos \gamma &= \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*} \end{aligned} \right\} \text{---(2.16)}$$

ここで

$$V^* = a^* b^* c^* \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma^* & \cos \beta^* \\ \cos \gamma^* & 1 & \cos \alpha^* \\ \cos \beta^* & \cos \alpha^* & 1 \end{vmatrix} \text{---(2.17)}$$

この関係から正格子パラメータを求めた。

2. 3. 3 結果と考察

表2.4に 分子鎖軸と垂直方向 $\{(010), (100)\}$ と、分子鎖軸方向 $\{(\tau 03), (\tau 05)\}$ の面間隔を示す。 $(\tau 03), (\tau 05)$ の面間隔は、紡糸条件による変化はほとんどみられないが、5,000 m/min がわずかに大きめの値を示す。これに対し、分子鎖軸と垂直方向の面間隔は、5,000~7,000 m/min にかけて、明らかに減少している。延伸熱処理繊維は、5,000 と 6,000 m/min の間の値をとった。7,000~9,000 m/min では、面間隔は、ほとんど変化しない。表2.4には、(100)面の面間隔との比較のため、(200)面のピーク位置から求めた値も示してある。これより、少なくとも $\pm 0.01 \text{ \AA}$ の精度が保たれていることがわかる。

	d_{spacing}				
	(010)	(100)	(200)	($\bar{1}03$)	($\bar{1}05$)
5000 m/min	5.07 Å	3.48 Å	(3.47) Å	3.40 Å	2.11 Å
6000 m/min	5.01	3.44	(3.44)	3.37	2.10
7000 m/min	4.98	3.42	(3.42)	3.37	2.10
8000 m/min	4.99	3.42	(3.42)	3.38	2.10
9000 m/min	4.99	3.42	(3.42)	3.38	2.10
Drawn & Annealed	5.04	3.46	(3.45)	3.36	2.10

Table 2.4 Observed d-spacings for PET fibers.

ところで、PETの単位格子内で、分子鎖はベンゼン環の面が、ほぼ¹⁵⁾(100)面に含まれるように配置している。従って(010)と(100)の面間隔の変化に何らかの違いが現われるのではないかと予想したが、今回の測定では両者の差を見出すことはできなかった。表2.5には、格子定数の紡糸速度依存性を示す。格子定数の決定には、(010), (110), (100), (011), (111), (112), (103), (105)の各面の回折角を使用した。測定精度との関係もあり、紡糸速度依存性は、 α, β, γ については、傾向はみられなかった。 α, β, γ も明確な傾向はつかめないが、7,000 m/minの値が最小になっている。表2.5には、この格子定数から求めた結晶密度も示しており、図2.7は、これを紡糸速度に対してプロットしたものである。結晶密度は、5,000 ~ 7,000 m/minにかけて急激に増加し、結晶のパッキングが良くなっていることがわかる。7,000 m/min以上で結晶密度はやや減少する。

	a	b	c	α	β	γ	ρ_c
5000 m/min	4.59 Å	5.95 Å	10.77 Å	99.7°	118.8°	110.8°	1.452
6000 m/min	4.54	5.94	10.73	100.4	118.0	111.3	1.479
7000 m/min	4.55	5.91	10.72	100.3	118.4	111.2	1.494
8000 m/min	4.56	5.96	10.75	100.5	118.4	111.5	1.481
9000 m/min	4.57	5.95	10.74	99.9	118.6	111.9	1.483
Drawn & Annealed	4.51	5.90	10.69	100.1	118.0	110.5	1.490

Table 2.5 Unit cell parameters for PET fibers.

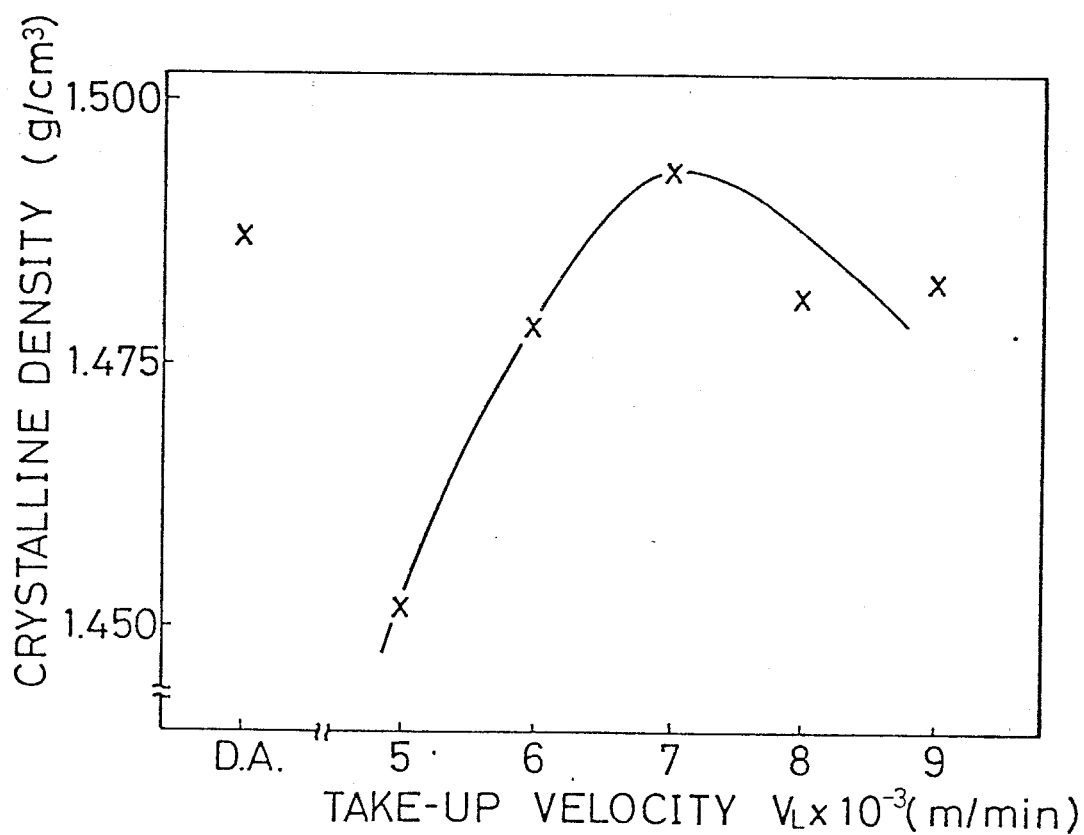


Fig.2.7 Take-up velocity dependence of crystalline density of PET fibers.

最後に今回得られた格子定数も、他の研究者が報告している値と比較してみる。表2.7の中で Bunn¹⁵⁾と Fakirov¹⁸⁾の値は、延伸熱処理繊維、Heuvel¹⁹⁾のは、高速紡糸繊維によるものである。また Kitano²⁰⁾の値は、重合物中の異常高結晶性物質のもので、以上は広角X線回折により、解析している。Tomashpol'skii¹⁶⁾の結果は、延伸熱処理フィルムの子線回折によるものである。各々の値は微妙にバラツキがあるが、本研究で得た値も、ほぼその範囲に収まっている。結晶密度に関して言えば、従来広く使用されている Bunn の 1.455 g/cm^3 に対し、近年発表されている値はすべてこれより大きい。今回得た高速紡糸繊維の結果も、同様である。結晶密度は、試料の生成条件によっても変化するので、ここで確定することはできないが、 1.50 g/cm^3 前後の値とするのが妥当であろう。

Author	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	$\rho_c(\text{g/cm}^3)$
Bunn	4.56	5.94	10.75	98.5°	118°	112°	1.455
Tomashpol'skii	4.52	5.98	10.77	101	118	111	1.477
Fakirov	4.48	5.85	10.75	99.5	118.4	111.2	1.515
Kitano	4.50	5.90	10.76	100.3	118.6	110.8	1.501
Heuvel							
4750m/min	4.50	5.90	10.72				1.488
5000m/min	4.50	5.88	10.72				1.495
5500m/min	4.49	5.88	10.71	100.1	117.9	110.7	1.499
6000m/min	4.48	5.88	10.71				1.501

Table 2.6 Unit cell parameters for PET crystal reported by five different authors.

2. 4 微結晶のサイズと形状

2. 4. 1 解析方法

2.4.1-(a) 広角X線回折による微結晶サイズの解析法

微結晶サイズを、Hosemann^{21), 23)}の式により求めた。強度分布の形状が Gauss 型であると仮定すると、次式が成り立つ。

$$(\delta_s)_0^2 = \frac{1}{\bar{L}_{hkl}^2} + \frac{(\pi g_{II})^4 m^4}{\bar{d}_{hkl}^4} \quad \text{--- (2.18)}$$

$$(\delta_s)_0 = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \quad \text{--- (2.19)}$$

ここで $\bar{L}_{hkl}$ は、面間隔 $\bar{d}_{hkl}$ の (hkl) 面に垂直方向の、平均微結晶サイズ、 m は反射次数、 g_{II} は第2種の格子の乱れに関するパラメータ、 θ は回折角、 λ はX線の波長である。また β は半価中で、 β_E を実測される半価中、 β_I を装置定数として、 $\beta^2 = \beta_E^2 - \beta_I^2$ から求めた。 β_E は、回折強度曲線を、カーブ分離して決定した。 β_I は、標準物質として S_i を用い、その半価中を測定した。高次の反射の得られない面については、Scherrer^{22), 23)}の式で微結晶サイズを求めた。

$$\bar{L}_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{--- (2.20)}$$

この場合、格子の乱れの影響が考慮されないため、結果は真値よりも、やや小さめになる傾向がある。

2.4.1.-(b) Hosemann プロットに使用する面

C 軸方向の微結晶サイズについては、完全に C 軸と垂直な面の反射は得られないため、便宜上 (T03), (T05) 面を使用した。²⁴⁾ 各面の垂線と C 軸とのずれは、(T03) で 約 19° , (T05) で 約 12° である。

C 軸と垂直方向の微結晶サイズについては、従来 (010), (T10), (100) 面とも十分な二次反射が得られないとして、Scherrer の式が適用されてきた。ここで、各面の二次反射について、その強度、また、近傍の他の (丸い) 面反射の有無などを、検討してみる。(020) 面反射は、 $2\theta = 35.7^\circ$ 付近に現われるはずだが、実際には弱く、測定できなかった。また構造因子の計算からも弱いことを確認した。(T10) 面の二次反射である ($\bar{2}20$) 面と、その付近に現われる (丸い) 面の反射の位置と、($\bar{2}20$) 面反射の強度を 100 とした時の、他の面の計算強度を、表 2.7 に示す。Bunn の示した強度比も併記する。この結果から、たとえ反射強度が得られたとしても、これは ($\bar{2}10$) 面による寄与が、大部分である。同様にして (200) 面と、その近傍の (丸い) 面の反射を調べたのが、表 2.8 である。この場合、最も近い ($\bar{2}30$) 面反射は強度が弱く、また比較的強度の高い (120) 面は 1.8 deg 離

(hkl)	2θ	Tomashpol'skii	Bunn
$\bar{2}20$	46.32	100	100
$\bar{1}30$	46.43	100	60
$\bar{2}10$	46.47	12800	1100

Table 2.7 Comparison of structure factors for ($\bar{2}20$) and (hkl) planes which appear at about $2\theta = 46^\circ$. Structure factors are calculated from Tomashpol'skii's and Bunn's atomic coordinates.

(hkl)	2θ	Tomashpol'skii	Bunn
200	53.7	100	100
$\bar{2}30$	53.2	3	10
030	54.8	0	10
120	55.5	6	43

Table 2.8 Comparison of structure factors for (200) and (hkl) planes which appear at about $2\theta=53-55^\circ$. Structure factors are calculated from Tomashpol'skii's and Bunn's atomic coordinates.

れている。これに対し、実験される(200)面反射の半価中の $1/2$ の角度は約 1.5 deg であるが、ピークの形状は、ほぼ左右対称である。従って(120)面の影響は大きくないとし、(100)(200)面を採用してHosemannプロットによる解析を行った。

2.4.1-(c) 小角回折パターンのシミュレーション

V.I. Gerasimov and D. Ya. Tsvankin²⁵⁾の理論に従い、小角回折パターンのシミュレーションを行った。その理論を以下に記す。図2.8-(a)のような、平行六面体の微結晶を考える。Z軸方向の密度はステップ関数的には変化せず、境界付近で徐々に変化する過渡領域を持つとし、密度を次式で与える。

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_1 = \frac{0.5a + z + tx}{\delta} \\ \rho_2 = 1 \\ \rho_3 = \frac{0.5a - z - tx}{\delta} \end{array} \right. \quad \text{--- (2.21)}$$

ρ は、 y に依存しないとする。

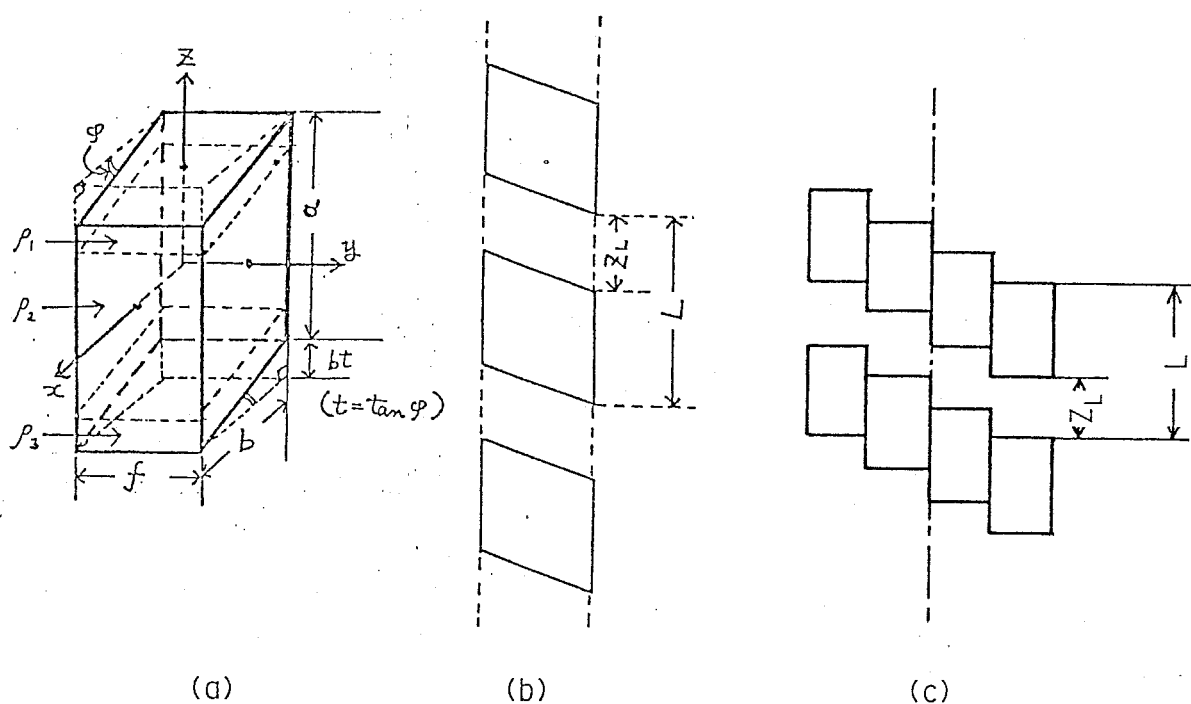


Fig.2.8 Schematic illustrations of structural model for SAXS intensity calculation.

(a); Dimensions of crystallite (b); Diagram of fibrils consisting of bevelled crystallites (c); Diagram of fibrils on the type of shear deformation.

粒子散乱因子 F は.

$$F = \frac{\int \rho \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r}}{(a-\delta) b f} \quad \text{--- (2.22)}$$

上の密度を代入して整理すると

$$F = \frac{\cos 2\pi l(\frac{a}{2}-\delta) - \cos \pi l a}{2(\pi l)^2 (a-\delta) \delta} \frac{\sin \pi (h-lt) b}{\pi (h-lt) b} \frac{\sin \pi k f}{\pi k f} \quad \text{--- (2.23)}$$

図2.8-(a), (b) に示した平行六面体の微結晶を、図2.8-(c) に示す様に、 n 個の微結晶が、その重心を結ぶ線と繊維軸に垂直な平面とのなす角が φ であるように集まって配列したものと考えると、(2.23) 式は (2.24) 式の形に書き換えられる。²⁶⁾

$$F = \frac{\cos 2\pi l(\frac{a}{2} - \delta) - \cos \pi l a}{2(\pi l)^2(a - \delta)\delta} \frac{\sin \pi(h - lt)b}{\pi(h - lt)b} \frac{\sin \pi b k \frac{1}{n}}{\pi b k \frac{1}{n}} \frac{\sin \pi k f}{\pi k f} \quad \text{--- (2.24)}$$

微結晶の長さが均一でなく、 $a - \Delta$ から $a + \Delta$ の間に一様に分布しているとする。

$$\bar{F} = g F \quad \text{ただし、} \quad g = \frac{\sin \beta y}{\beta y} \quad \beta = \frac{\Delta}{z} \quad \text{--- (2.25)}$$

距離統計関数には、微結晶の中心が z 軸方向に、ガウス関数に従って分布していると仮定し、次式を用いた。

$$J_g = \frac{1 - g^2 \exp(-y^2 y^2)}{1 + g^2 \exp(-y^2 y^2) - 2g \cos[y(\alpha + 1)] \exp(-0.5 y^2 y^2)} \quad \text{--- (2.26)}$$

ここで y はガウス関数のピーク幅を決定するパラメータで、非晶の間隔 z_L の分布を特性づける。上記の二つの関数により、強度分布 I は、次式で定義される。

$$I = |\bar{F}|^2 \cdot J_g \quad \text{--- (2.27)}$$

繊維構造の場合、微結晶は軸対称に分布している。その平均化につき、次式を用いた。²⁷⁾

$$I(r, l) = J_g \cdot g^2 \left(\frac{\cos 2\pi l (\frac{a}{2} - \delta) - \cos \pi l a}{2(\pi l)^2 (a - \delta) \delta} \right)^2 \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{\sin^2 (\pi (r \cos \theta - l t) b)}{[\pi (r \cos \theta - l t) b]^2} \cdot \frac{\sin^2 (\pi b r \cos \theta \frac{1}{n})}{(\pi b r \cos \theta \frac{1}{n})^2} \frac{\sin^2 (\pi f r \sin \theta)}{(\pi f r \sin \theta)^2} d\theta \quad \text{----- (2.28)}$$

以上の理論を用い、結晶の形態を仮定して小角回折パターンをコンピュータによりシミュレーションし、実測の強度分布と一致するものを探した。まず広角X線回折から求められたサイズの微結晶が、横方向に n 個集まって小角回折像に関係する構造を持つものと仮定する。すなわち a, f は広角X線回折から求められた値をそのまま用い、 $b = n f$ とする。また $\delta = 0$ とした。長周期 L のおよその値は小角回折像から予測できる。従って $z_L = L - a$ も求まる。そして未知数として集まる個数 n , 傾き角 $\tau = \tan \phi$, パラメータ β, γ を適当に操作し、実測の強度分布に近いものを探索した。

2. 4. 2 結果と考察

図2.9 に $(100), (200)$ 面反射による Hosemann プロットを示す。このプロットの縦軸の切片から (100) 面と垂直方向の平均微結晶サイズ、傾きから第2種の格子の乱れに関するパラメータ g_H が得られる。5,000 m/min については (200) 面反射の強度が弱く、明確なプロファイルは得られなかった。図2.10 は $(T03), (T05)$ 面反射による、繊維軸方向に関する同様のプロットである。表2.9 に微結晶サイズと乱れのパラメータの結果をまとめて示す。この表には、 $(010), (T10)$ 面反射から Scherrer の式によって求めた、各面に垂直方向の微結晶サイズもあわせて示した。 (100) 面による Scherrer の式の結果と $(100), (200)$ 面による Hosemann プロットの結果から、両者の差は $2 \sim 7 \text{ \AA}$ であり、格子

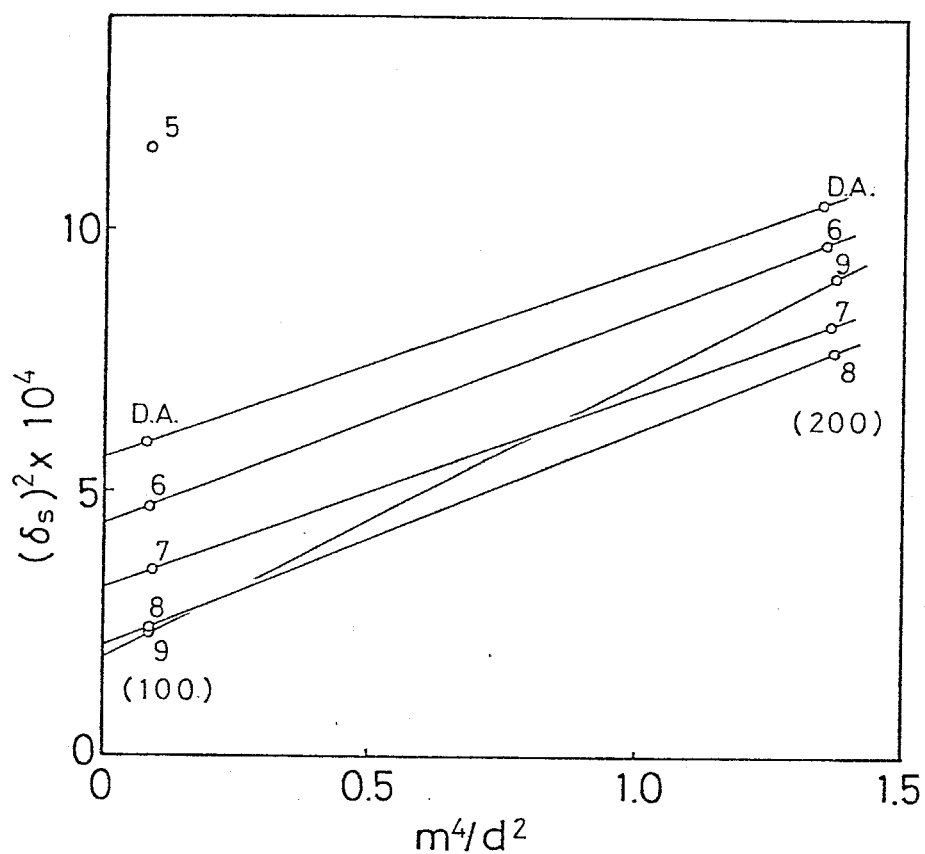


Fig.2.9 Estimation of the crystallite length and imperfections perpendicular to (100) plane by Hosemann's method. Take-up velocities (km/min) are indicated on the figure.

	Scherrer			Hosemann			
	(010)	($\bar{1}10$)	(100)	(100), (200)	g_{II}	($\bar{1}03$), ($\bar{1}05$)	g_{II}
5000 m/min	49.4 Å	29.7 Å	29.5 Å	(29.5) Å	—	66.8 Å	1.12 %
6000 m/min	59.6	49.5	46.0	47.8	4.5 %	91.6	0.75
7000 m/min	67.2	53.9	53.3	55.8	4.4	102.9	0.71
8000 m/min	72.1	60.9	63.9	69.0	4.5	115.6	0.61
9000 m/min	81.1	69.3	65.2	72.5	4.8	90.0	0.53
Drawn & Annealed	64.1	47.8	41.0	42.1	4.4	60.1	0.40

Table 2.9 Crystallite sizes and crystalline imperfections of PET fibers estimated by Scherrer and Hosemann methods.

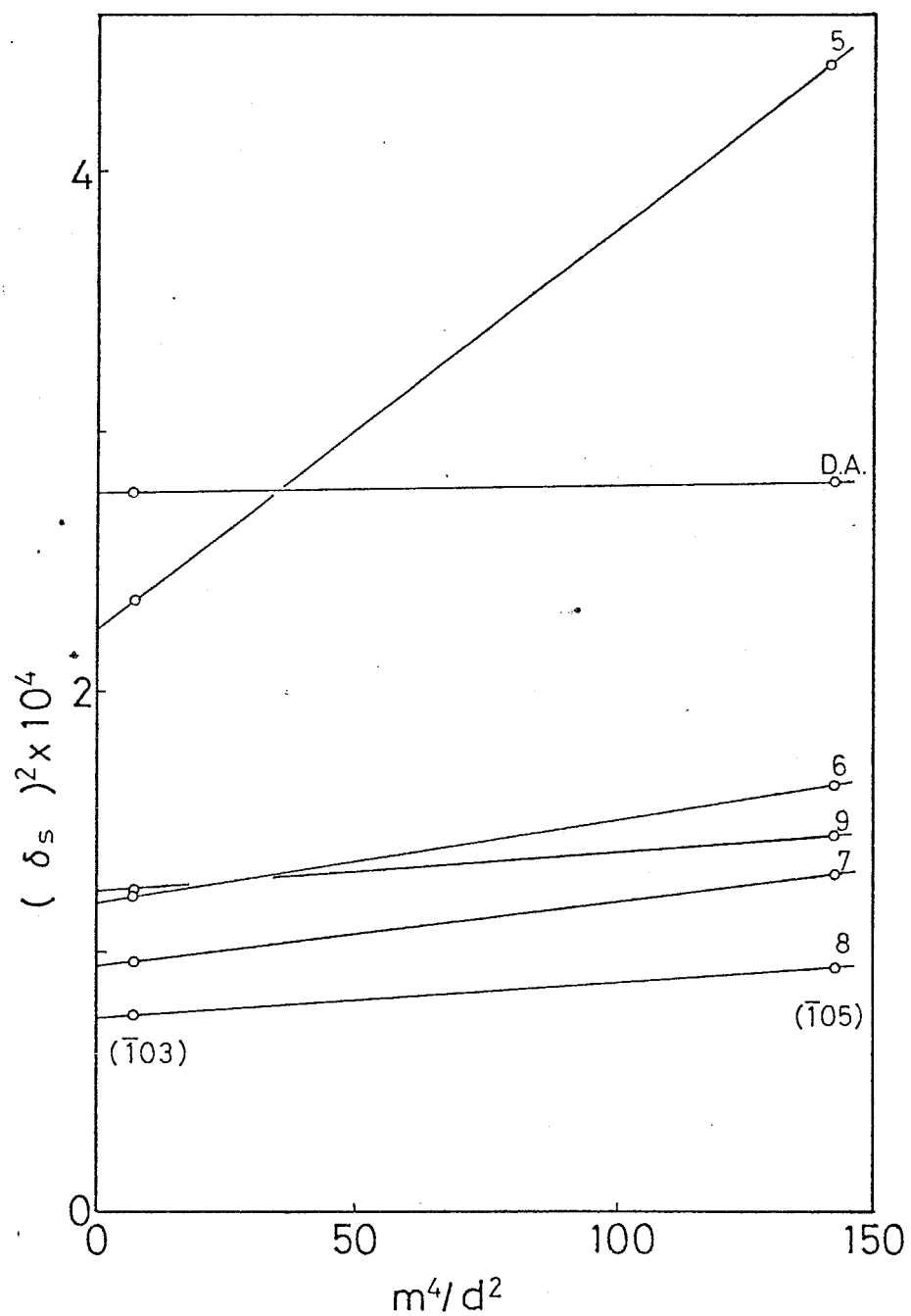


Fig.2.10 Estimation of the crystallite length and imperfections along the c-axis by Hosemann's method. Take-up velocities are indicated on the figure (km/min)

の乱れを考慮しないと、サイズに 5~10% の誤差を含むことになる。

紡糸速度の増加に伴い、分子鎖軸に垂直方向の微結晶サイズは、単調に増加する。そして (010) 面方向のサイズが、他の 2 つに比べ大きい。一方、C 軸方向の微結晶サイズは 8,000 m/min まで増加し、9,000 m/min は、やや減少する。このサイズを繰り返し周期 (面間隔) で割った結果を、表 2.10 に示す。括弧内は Scherrer の式の結果から求めた値である。紡糸速度の増加に対し、(100) 面に垂直な方向への成長が比較的大きいことがわかる。乱れのパラメータ ρ_{π} を比較すると、C 軸方向の値の方が、かなり小さい。これは、この方向の共有結合によるものである。C 軸に垂直方向の乱れのパラメータについては、紡糸速度依存性は確認できなかったが、分子鎖軸方向では紡糸速度の増加に伴い、乱れが少なくなることがわかる。また、延伸熱処理繊維の値はかなり小さいことは、注目に値する。

図 2.11 の左の図は、5,000, 9,000 m/min の小角 X 線回折写真から作製した、実測強度分布図である。これからわかるように、5,000 m/min

Take-up Velocity	(010)	(100)	(100), (200)	($\bar{1}03$), ($\bar{1}05$)
5000 m/min	(9.7)	(8.5)	(8.5)	6.2
6000 m/min	(11.9)	(13.4)	13.9	8.5
7000 m/min	(13.5)	(15.6)	16.3	9.6
8000 m/min	(14.4)	(18.7)	20.2	10.8
9000 m/min	(16.3)	(19.1)	21.2	8.4
Drawn & Annealed	(12.7)	(11.8)	12.3	5.6

Table 2.10 Number of repeat unit per each layer thickness; (crystallite size perpendicular to (hkl) plane)/(d_{hkl}). Numbers in the brackets are obtained by Scherrer's method.

の十字型パターンでは中心から最も強度の強い方向へのスキャンを、また 9000 m/min の逆三角形のパターンでは子午線方向へのスキャンを行っても、強度は中心から徐々に減少するのみで、ピークは存在しない。これに対し、Tsvankin の理論によるシミュレーションを行い、図 2.11 の右の図のような実測と対応する理論強度分布曲線を得た。この解析ではフィブリル間のラテラルオーダーについては考慮されていないため、ボイド散乱を表わすことはできない。このシミュレーションにより推定された微結晶の形態を、図 2.12 に示す。この結果を見ると、5000 m/min では比較的小さな広角的微結晶が、隣どうし上下にかなりずれて、6 個程配列している。この小角回折的な一つのまとまりをフィブリルと考え

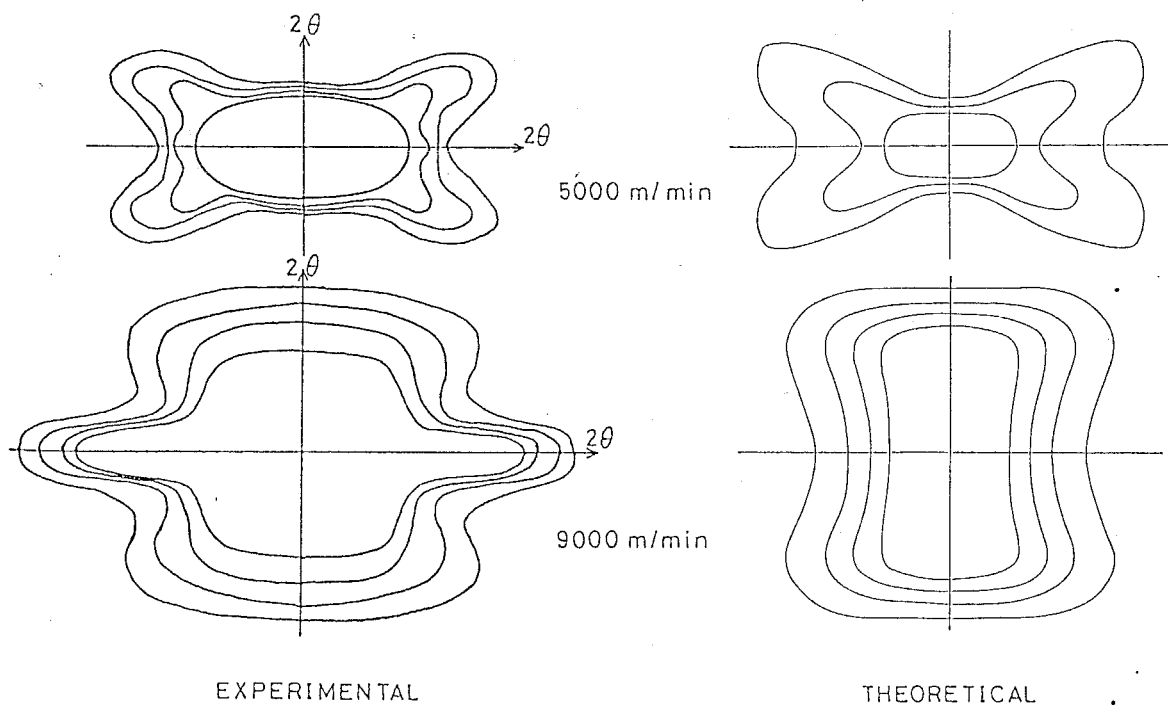
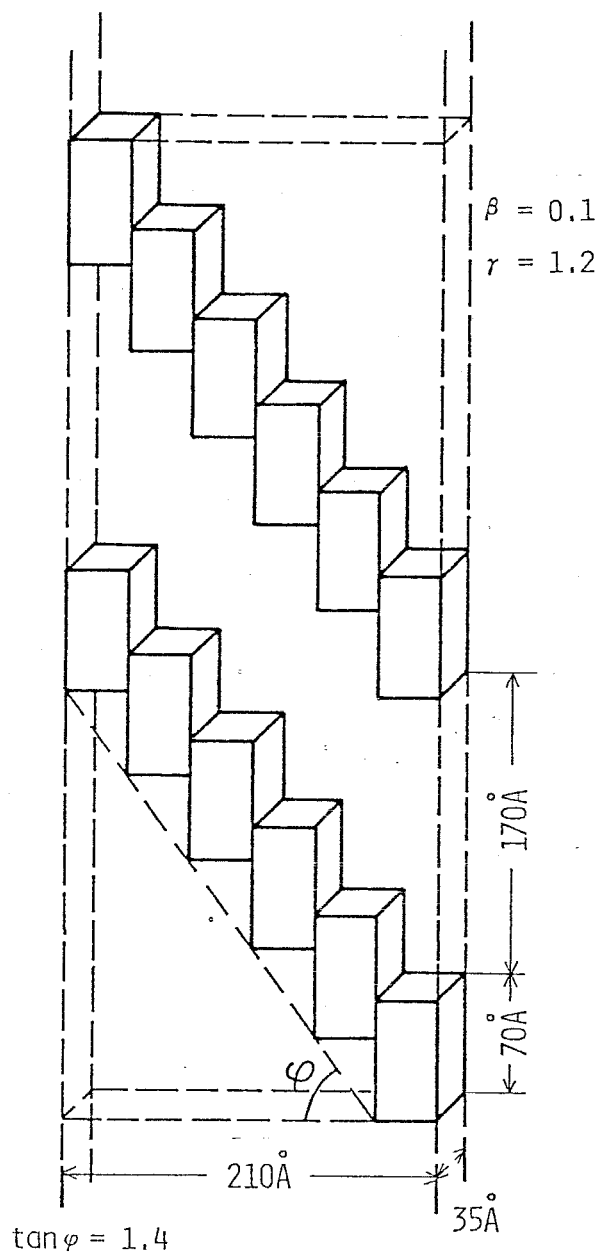
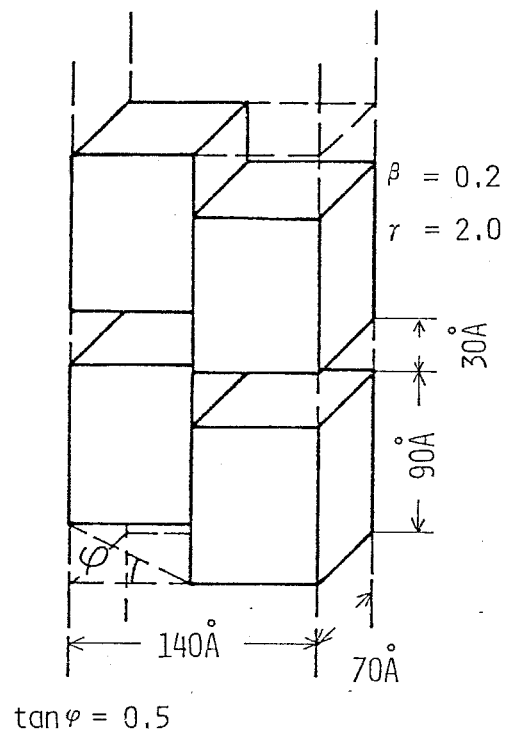


Fig.2.11 Intensity distribution diagrams for Small-angle X-ray diffraction patterns. Experimental patterns are obtained from the photographs. Theoretical patterns are obtained from the calculations using Tsvankin's model.



5000 m/min



9000 m/min

Fig.2.12 Schematic fiber structure models of PET fibers spun at 5,000m/min and 9,000m/min.

ると、(結晶厚/長周期)の値は0.29で、次節で述べる結晶相分率に近く、フィブリル間の非晶相は、あまり多くない。これに対し、9,000 m/minでは、大きな広角回折的微結晶が2個程度集まって、小角回折像を反映するまとまった構造になっている。隣接する微結晶間のずれは、5,000 m/minに比べ小さい。また(結晶厚/長周期)の値は0.75で、3章で述べる断面内の構造の分布を考慮しても、結晶化度には、非常に大きい。先に述べたように、赤道上の強いストリークを、ホイト散乱と考えると、フィブリル間にホイト、非晶部が、かなり存在することになる。

以上の解析は、広角回折で求まるサイズの微結晶が一方向に配列することを仮定して行ったもので、全幅の信頼はおけないが、一つの可能性として、このようなモデルが考えられる。

2.5 配向中間相の概念を導入した結晶化度 および結晶配向因子

2.5.1 配向中間相の概念の導入について

従来、ポリエチレンテレフタレートのX線回折の解析は、結晶相と非晶相の2相系に基づいて考え、このうち主に結晶相に関する情報が得られるものとして、取扱われてきた。しかし、非晶性であると考えられる試料でも、1,000 ~ 4,000 m/minの速度で紡糸したPET繊維のように、ある程度の配向をもつ試料については、赤道方向、子午線方向の回折強度曲線をおおてみると、両者の強度には、明らかに有意な差があり、配向度の高い試料ほど、赤道方向の強度が強い。この強度差は、ある種の秩序をもつ構造を反映するものと解釈できる。このような構造に対し

L. Sutton²⁸⁾らは、配向中間相 (Oriented mesophase) という概念を導入し、結晶化度の定量に準ずる手続を経て、その重量分率を求めている。この配向中間相については、Farrow²⁹⁾の研究もあり、中間相と非晶相を分離してはいないが、配向した中間相を含む非晶相の密度が、無配向の非晶相の密度に比べ高いとしている。また Gupta³⁰⁾, Lindner³¹⁾らも、この第3相の研究を行っている。また、広幅NMRの測定で得られる三重ピークに対し、この配向中間相の概念が導入されている³²⁾。結晶性の試料についても、その非晶部に配向中間相が含まれる。すなわち非晶相も配向を持つと考えられる。配向中間相による反射の影響は、比較的結晶化度や配向度の低い繊維について、結晶反射から、結晶化度、配向度を求める場合、特に大きく、無視できなると予想される。また、この配向中間相を無配向の非晶相とは、分離して存在するものではないとし、配向中間相分率を、非晶相の配向性を表わすパラメータであるという認識もできる。ともかく、高速紡糸PET繊維については、結晶相、配向中間相、非晶相の3相系の概念を導入することにより、結晶化度、配向度について、試料の性質をより詳細に解析することが可能となる。

2.5.2 配向中間相の分離

図2.13は、1,000 ~ 4,000 m/minで紡糸した繊維の、赤道方向と子午線方向の回折強度曲線である。この紡糸速度範囲の繊維には、結晶による反射はほとんどみられず、反射強度の異方性は、配向中間相によるものだと考える。そして、配向中間相の反射は、分子鎖が非晶性で、完全に軸配向する時、強度が赤道上に集中すると仮定する。この配向中間相による散漫な反射は $2\theta = 21^\circ$ 付近にピークを持ち、これは、約4.0 Åの周期性に対応し、また紡糸速度が変化しても、その回折角方

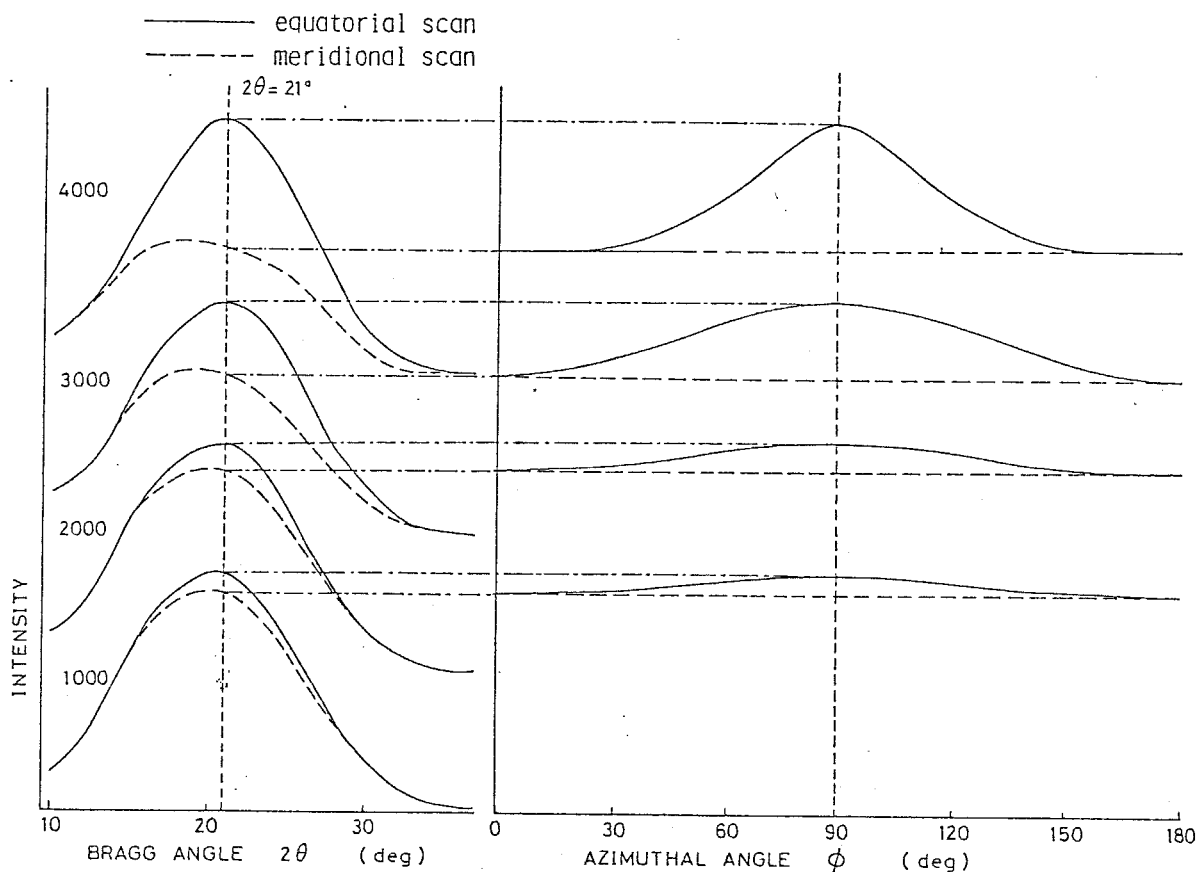


Fig.2.13 Wide-angle X-ray intensity curves obtained with diffractometer along equatorial scan (—) compared with those obtained along meridional scan (----). The intensity differences indicate the existence of Oriented mesophase. Results of azimuthal scan curves at $2\theta=21^\circ$ are also indicated.

向に関する形状は変化しない。図2.13には、同時に $2\theta = 21^\circ$ での、方位角方向の強度分布も示してある。これより、紡糸速度の増加に伴い、配向中間相の量が増加し、また、その配向性も上昇していることがわかる。図2.14は、わずかに結晶化した $5,000 \text{ m/min}$ の繊維の、赤道方向と子午線方向の回折強度曲線である。子午線方向の強度には、(103)面の反射の裾が含まれるが、これを分離すれば、ほぼ非晶ハローの強度分布とみなすことができる。また Vonk³³⁾の考えに従い(010)と(110)の

間の強度の極小部分には結晶反射の影響がないと仮定し、4,000 m/min の回折強度曲線から得た配向中間相の強度分布を比例配分すると、(非晶相 + 配向中間相) のバックグラウンドカーブを引くことができ、赤道方向の回折強度曲線に対する非晶相、配向中間相、結晶相の3相の寄与を分離評価できる。以上の操作により、(010), ($\bar{1}$ 10), (100) の各結晶面に対する方位角方向の回折強度分布に含まれる配向中間相の影響が、赤道($\phi = \frac{\pi}{2}$)でのピークに含まれる強度の比($I_{\text{meso}} / I_{\text{total}}$)として予想できる。表2.11に、 $I_{\text{meso}} / I_{\text{total}}$ の、各紡糸速度、各結晶面についての値を示す。(100)面に対する配向中間相の影響は、他の二つに比べて少なく、また、紡糸速度が高くなると、影響はやはり少なくなる傾向がある。これは、結晶反射のピークが鋭く、高くなるためである。しかし最も影響の大きい5000 m/min では結晶からの反射によ

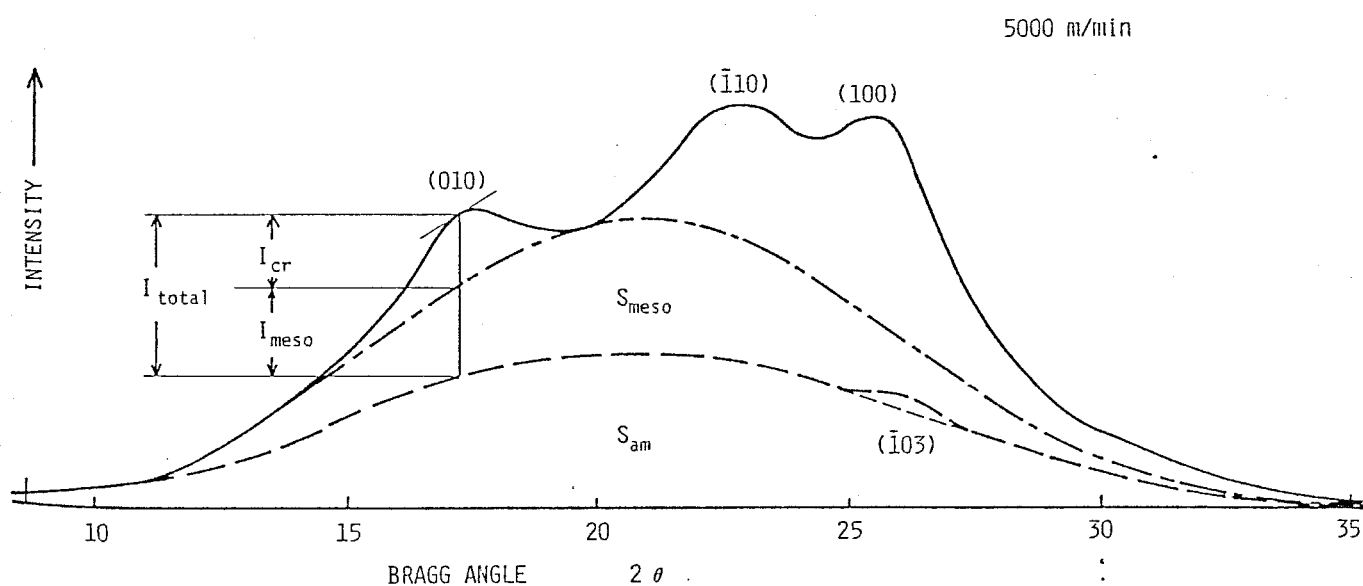


Fig.2.14 Resolution of X-ray diffraction pattern of PET fiber spun at 5,000m/min. Peak area for unoriented amorphous and oriented amorphous (mesophase) phases are denoted by S_{am} and S_{meso} , respectively. Peak intensity for crystalline and mesophase are denoted by I_{cr} and I_{meso} , respectively.

	$I_{\text{meso}} / I_{\text{total}}$		
	(010)	($\bar{1}10$)	(100)
5000 m/min	0.576	0.490	0.250
6000 m/min	0.224	0.271	0.111
7000 m/min	0.204	0.250	0.090
8000 m/min	0.198	0.216	0.077
9000 m/min	0.178	0.190	0.101
Drawn & Annealed	0.341	0.265	0.139

Table 2.11 Intensity ratio ($I_{\text{meso}} / I_{\text{total}}$) obtained from three different (hkl) planes for PET fibers.

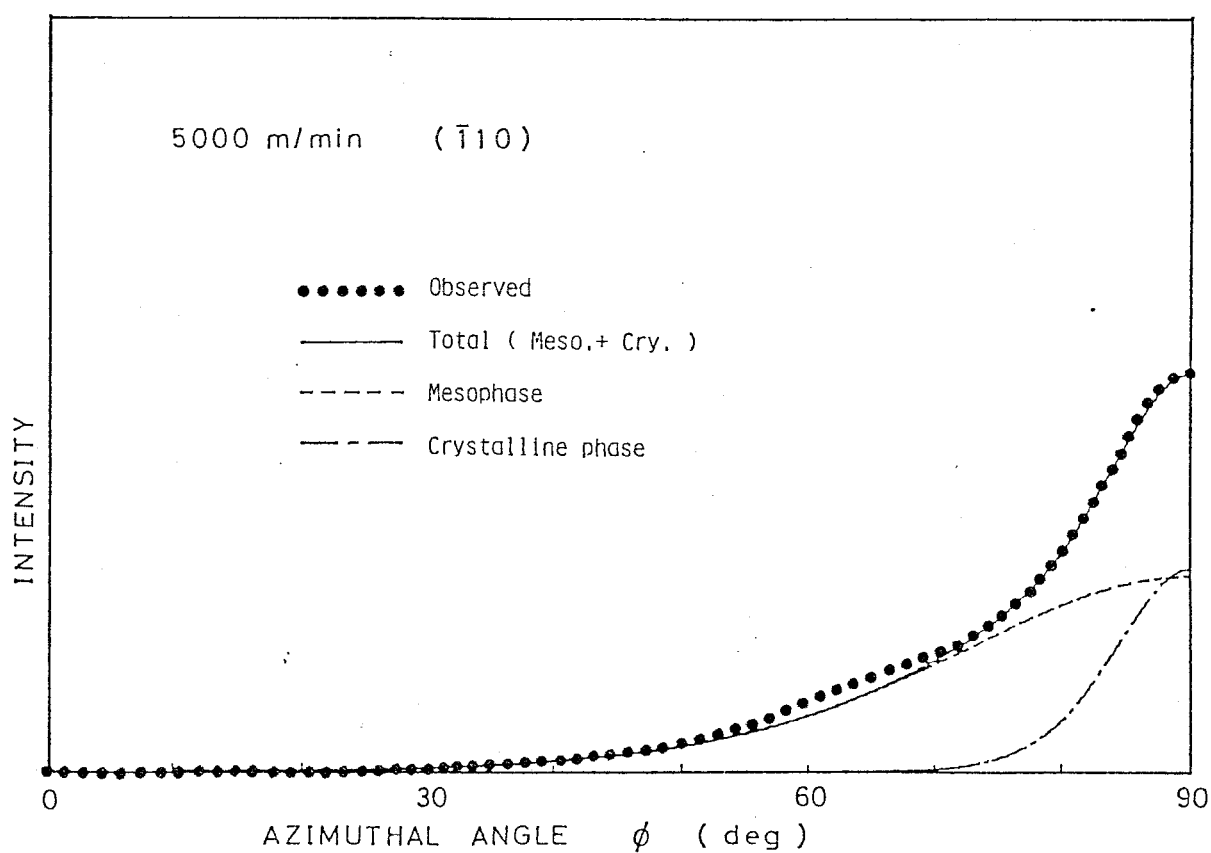


Fig.2.15 Resolution of azimuthal scan on ($\bar{1}10$) plane for fiber obtained at 5,000m/min.

る強度 I_{cr} と配向中間相による強度 I_{meso} の比は、 (010) , (110) 面では - ほぼ 1対1 - になっている。従って方位角方向の回折強度曲線から結晶配向を求めるとき、この配向中間相の影響は無視できない。

結晶相と配向中間相の各々の配向性を評価するため、表 2.11 に示した強度比を用いて、方位角方向の強度曲線を分離した。図 2.15 に、一例として 5000 m/min の (010) 面反射についての結果を示す。曲線の分離に際し、 (010) 面には $(0\bar{1}1)$, (111) , (110) 面には、 $(1\bar{1}1)$, (011) (100) 面には (011) , $(1\bar{1}1)$ の各面の反射が入り込むことも考慮する必要がある。図 2.15 で $\phi = 60^\circ$ 付近の強度が一致してゐないのは、このためである。各々のピークの方位角は、後述するように分子鎖 C 軸と繊維軸が必ずしも一致しないため確定できないが、C 軸配向を仮定すると、表 2.3 のように求められる。カーブの分離の際、曲線の形状として、4000 m/min の配向中間相の方位角方向強度分布の形に合わせ、Pearson IV 型で $m = 4.5$ を選んだ。従って、カーブの形状、ピーク的位置、各ピークの強度はすべて与えられているので、半価中の η が未知数となる。特に配向中間相の半価中 β_{meso} は、試行錯誤法で解析してゐるので、かなり任意性が高いが、ここでは β_{meso} として、フィッティング可能な最大の値を探索した。以上により、結晶相と配向中間相の配向に関し、分離評価が可能となる。

次に、配向中間相の重量分率について考える。図 2.14 に示すように、赤道方向の回折強度曲線における非晶相の面積 S_{am} 、配向中間相の面積を S_{meso} とし、非晶相と配向中間相の重量の割合 w_{meso}/w_{am} を次式から求めた。

$$\frac{W_{\text{meso}}}{W_{\text{amo}}} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} S_{\text{meso}} \cdot f(\phi) \sin \phi d\phi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} S_{\text{am}} \sin \phi d\phi} \quad \text{--- (2.29)}$$

ここで

$$f(\phi) = \frac{1}{[1 + 4z^2(2^{1/m} - 1)]^m}$$

$$m = 4.5$$

$$z = \frac{\phi - \frac{\pi}{2}}{\beta_{\text{meso}}}$$

である。

β_{meso} の値は、前述の結晶相と配向中間相の配向性の分離によって得られた、方位角方向の強度分布の半価中の値を用いた。

2.5.3 結晶配向因子の計算法

Wilchinsky³⁴⁾ の方法により、結晶配向因子 f_c を求めた。図 2.16 で z 軸を繊維軸、 abc 軸を、結晶軸、 UVc 軸を結晶格子内の直角座標とする。また (hkl) 面の法線ベクトル N_{hkl} と z 軸のなす角を、 $\phi_{hkl,z}$ 、 UVc 軸となす角の方向余弦を e, f, g とする。ここで V 軸を $b-c$ 平面内にとると、赤道上の 3 つの (hkl) 面に関する方向余弦は、7000 r/min の単位格子の値 (表 2.5) を用いると、表 2.12 のように決定できる。

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle &= e^2 \langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle + f^2 \langle \cos^2 \phi_{v,z} \rangle + g^2 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle \\ &+ 2ef \langle \cos \phi_{u,z} \cos \phi_{v,z} \rangle \\ &+ 2fg \langle \cos \phi_{v,z} \cos \phi_{c,z} \rangle \\ &+ 2ge \langle \cos \phi_{c,z} \cos \phi_{u,z} \rangle \quad \text{--- (2.30)} \end{aligned}$$

この式に、

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\phi) \sin \phi d\phi} \quad \text{--- (2.31)}$$

より求めた 各面の $\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle$ を代入し、連立方程式を解いて $\langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle$, $\langle \cos^2 \phi_{v,z} \rangle$ を求め.

$$\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 - \langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle - \langle \cos^2 \phi_{v,z} \rangle \quad \text{--- (2.32)}$$

$$f_{c,z} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle - 1) \quad \text{--- (2.33)}$$

より、結晶配向関数を求めた。

実際には、方位角方向の強度分布 $I(\phi)$ については、配向中間相の分離の際に得られた結晶性反射のカーブの形状と半価巾を使用して、計算で求めている。

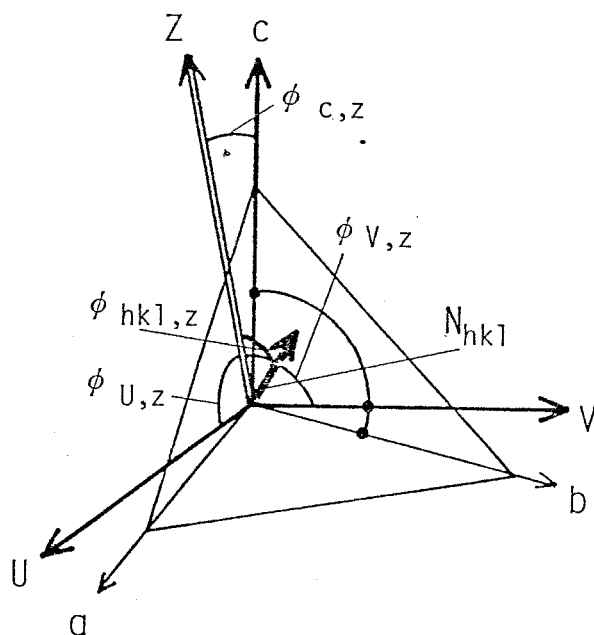


Fig.2.16 Notation of coordinate axes and angles for Wilchinsky's equation.

(hkl)	e	f	g
010	0.516	0.856	0.0
$\bar{1}10$	-0.576	0.818	0.0
100	1.0	0.0	0.0

Table 2.12 Parameters used for Wilchinsky's equation.

2.5.4 結晶化度の測定

試料を粉末状に切断した後、これを、試料がランダムに配向するように細心の注意を払ってペレット状に固めた。2 θ 方向の強度分布の測定に際しては、さらにX線に垂直な面内で試料を回転しながら行った。

得られた回折強度曲線は、バックグラウンド、ローレンツ因子、偏光因子の補正を行い、前述のDonk³³⁾の方法に準じて（非晶相+配向中間相）と結晶相の分離を行った。一例として、図2.17に7000 m/minの繊維について、粉末試料の強度分布曲線と、これを結晶性反射と（非晶相+配向中間相）の散漫散乱に分離した結果を示す。Ru³⁵⁾and法³⁵⁾でとられる第1の積分区間²⁸⁾ $2\theta = 8.8 \sim 35^\circ$ での面積比から、結晶相分率（ X_{cr} ）を求めた。非晶相と配向中間相の比（ w_{meso}/w_{am} ）を用いると、次式により、結晶相、配向中間相、非晶相の各々の分率（ X_{cr} , X_{meso} , X_{am} ）が求められる。

$$X_{meso} = (1 - X_{cr}) \frac{w_{meso}}{w_{am} + w_{meso}} \quad \text{--- (2.34)}$$

$$X_{am} = (1 - X_{cr}) \frac{w_{am}}{w_{am} + w_{meso}} \quad \text{--- (2.35)}$$

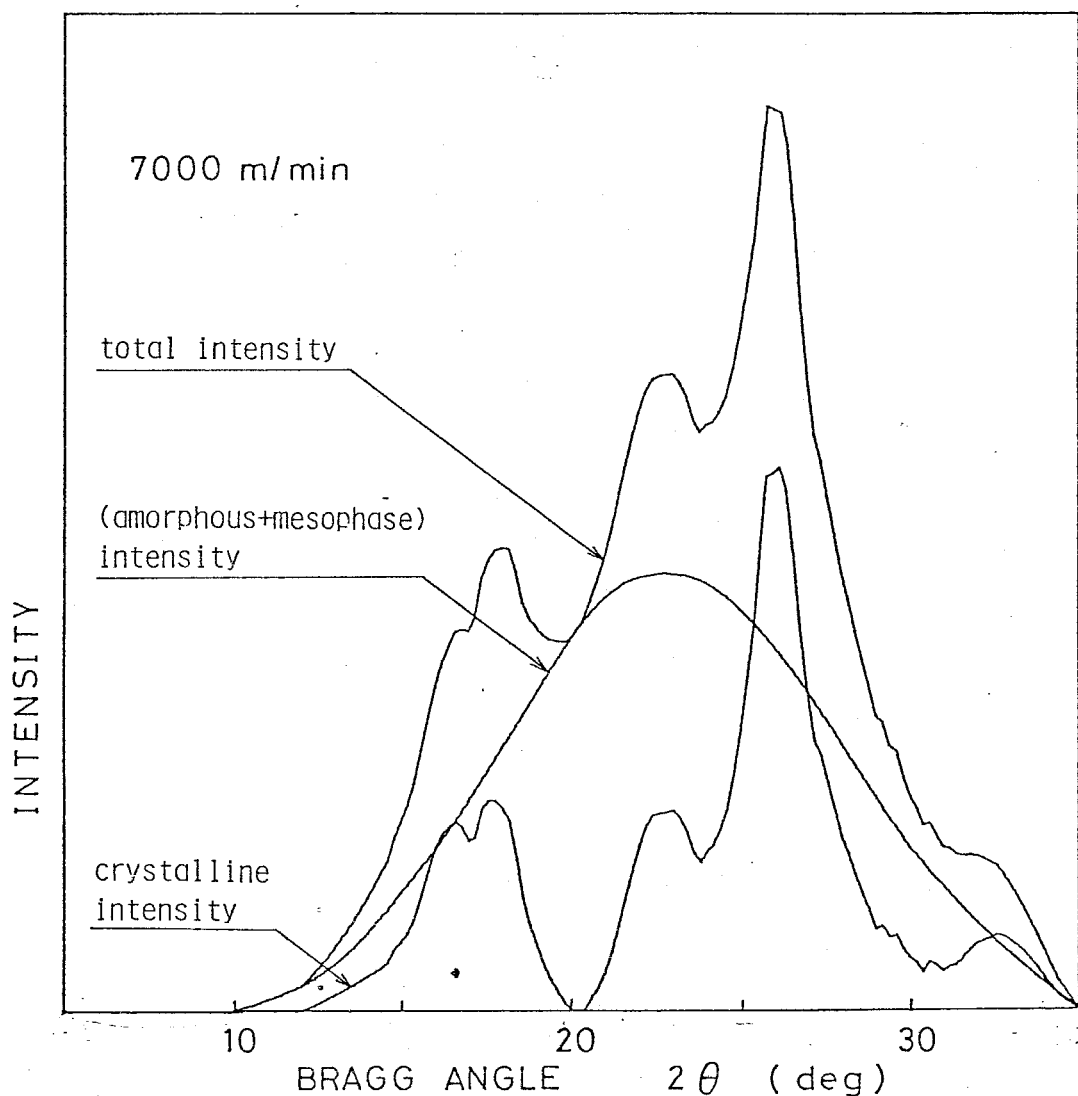


Fig.2.17 Resolution of X-ray diffraction pattern of PET fiber spun at 7,000m/min, which is finely cut in order to get random orientation.

2.5.5 結晶配向因子

表 2.13 に (010) , (110) , (100) 面の方位角方向の強度分布から求めた半価中を示す。括弧内は、配向中間相の影響を分離する前の値である。分離による半価中の減少は、5,000, 6,000 m/min の試料で著しい。また (100) 面に対する影響は比較的小さい。表 2.14 は、分離により得られた結晶相の方位角方向強度分布曲線から Wilchinsky の方法を使って求めた結晶配向因子 f_c である。 f_c は半価中の値から予想されるように、

	Half-Width (deg)					
	(010)		$(\bar{1}10)$		(100)	
5000 m/min	20.0	(28.4)	14.0	(22.4)	19.5	(21.6)
6000 m/min	14.0	(16.0)	11.3	(13.4)	14.2	(14.4)
7000 m/min	12.9	(14.9)	11.2	(13.2)	13.0	(13.5)
8000 m/min	10.9	(11.8)	9.6	(10.6)	10.8	(11.0)
9000 m/min	12.4	(12.9)	11.0	(11.9)	11.4	(12.0)
Drawn & Annealed	19.5	(21.5)	14.0	(16.0)	18.5	(19.1)

Table 2.13 Effect of oriented mesophase on peak spread of azimuthal scan. Numbers in the brackets are calculated without considering the oriented mesophase.

	f_c
5000 m/min	0.933
6000 m/min	0.963
7000 m/min	0.967
8000 m/min	0.977
9000 m/min	0.971
Drawn & Annealed	0.937

Table 2.14 Orientation factors for PET fibers.

紡糸速度とともに増加し、8000 m/min で最大となり、その値は 0.977 で非常に高い。また、配向中間相の概算を導入すると、結晶化のあまり進んでいない 5000 m/min でも 0.933 という高い値をとり、結晶相は、かなり完全配向に近い状態で存在していることがわかる。

ところで、配向中間相の影響を分離すると、(T10) 面の半価中が他の 2 つに比べ小さいという傾向が現われてくる。また、その差は紡糸速度が上がリ、配向性が高くなると減少する。Bunn は、PET 延伸繊維の広角 X 線による研究から、結晶 c 軸は、繊維軸に対し (230) 面に沿って約 5° 傾いていることを示した。(図 2.18) このような傾斜が起こ

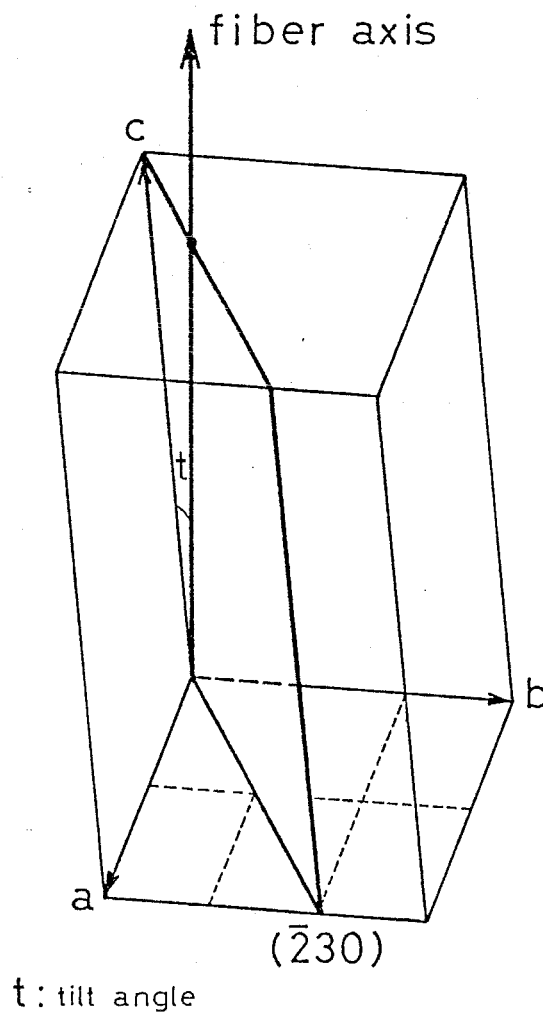


Fig.2.18 Schematic illustration of a tilting mechanism along the (230) plane, for PET crystal.

ている時、その傾き角 t (tilt angle) と、 (hkl) 面の垂線と繊維軸のなす角 φ_{hkl} には、次式の関係が成立する。

$$\cos \varphi_{hkl} = d_{hkl} \left[\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{3} \right) c \sqrt{\frac{1 - \cos^2 t}{c^2 L - K^2}} + \frac{l}{c} \left(\cos t - K \sqrt{\frac{1 - \cos^2 t}{c^2 L - K^2}} \right) \right]$$

ただし、————— (2.36)

$$K = \frac{ac}{2} \cos \beta + \frac{bc}{3} \cos \alpha$$

$$L = \frac{a^2}{4} + \frac{b^2}{9} + \frac{ab}{3} \cos \gamma$$

ここで $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ は格子定数、 d_{hkl} は (hkl) 面の面間隔である。この式は $t=0$ の時、良く知られた c 軸配向に関する式、

$$\cos \varphi_{hkl} = \frac{l}{c} d_{hkl}$$

————— (2.37)

になる。図 2.19 は、この式を用いて計算した (010) 、 $(\bar{1}10)$ 、 (100) 面、また、繊維軸とほぼ平行な垂線を持つ $(\bar{1}05)$ 面のピーク位置との関係を示したものである。格子パラメータの値は、2.3 節で求めた $7000 \text{ \AA}$ の繊維の値を用いた。傾き角の増加に伴い、 (hkl) 面反射のピーク位置は、赤道から離れていく。実際に測定される強度分布は、赤道を中心に $(90 - \varphi_{hkl})$ 度ずつ離れた二つのピークを合成したものになる。従って、赤道からピークまでの角度が最も小さい $(\bar{1}10)$ 面の半価巾が最も小さく、 (010) と (100) の半価巾は、ほぼ等しくなることがわかる。高速紡糸繊維の結果は、この傾向と一致し、同様な分子鏡軸の繊維軸に対する傾きを持つことが考えられる。そして紡糸速度の増加に伴い、3つの面の半価巾の差が減少することから、この傾き角が減少し、 c 軸の方向が繊維軸方向に一致してくるものと思われる。

図 2.20 に $(\bar{1}05)$ 面反射の方位角方向の強度分布を各試料について

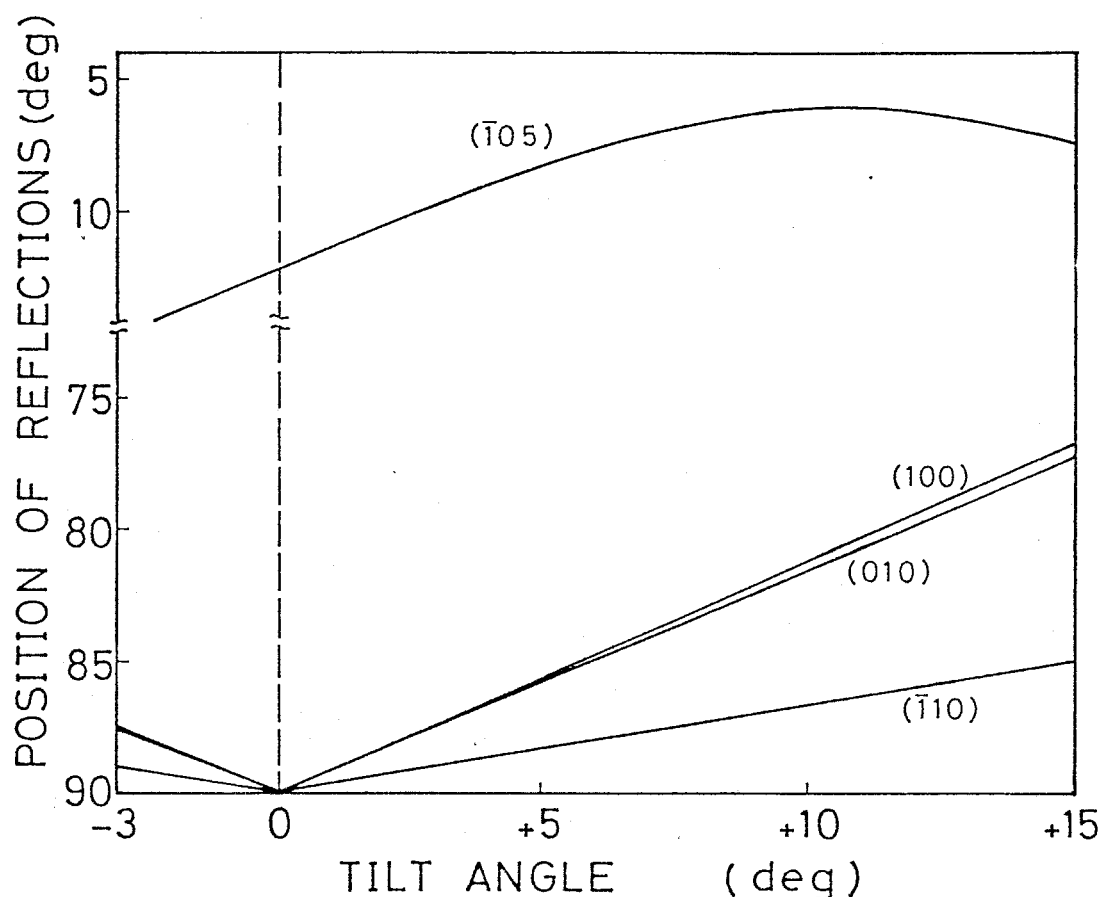


Fig.2.19 Relation between tilt angle and calculated azimuthal angle for (010), ($\bar{1}10$), (100) and ($\bar{1}05$) planes.

測定した結果を示す。この実測強度曲線を分離し、($\bar{1}05$)面反射のピーク位置と半価中を求める。ところで図2.21は、配向中間相の存在を示す前出の図2.13の非晶性試料の赤道方向と子午線方向の強度分布を、4000 m/minの繊維について、より高角度側まで測定した結果である。配向中間相の影響が、回折角 43° 付近では、逆に子午線方向の強度が強いという形で現われる。この角度は、($\bar{1}05$)面反射のピークの位置とほぼ一致する。従って、図2.20の強度分布には、この配向中間相による影響も含まれると考えられる。図には、この子午線に中心を持つ配向中間相のピークと子午線から等距離にある($\bar{1}05$)面反射による2つのピークにカーブ分離した結果も同時に示した。図2.22は、この分離した($\bar{1}05$)面反射の半価中と、ピークの位置から、図2.19の関係より求めら

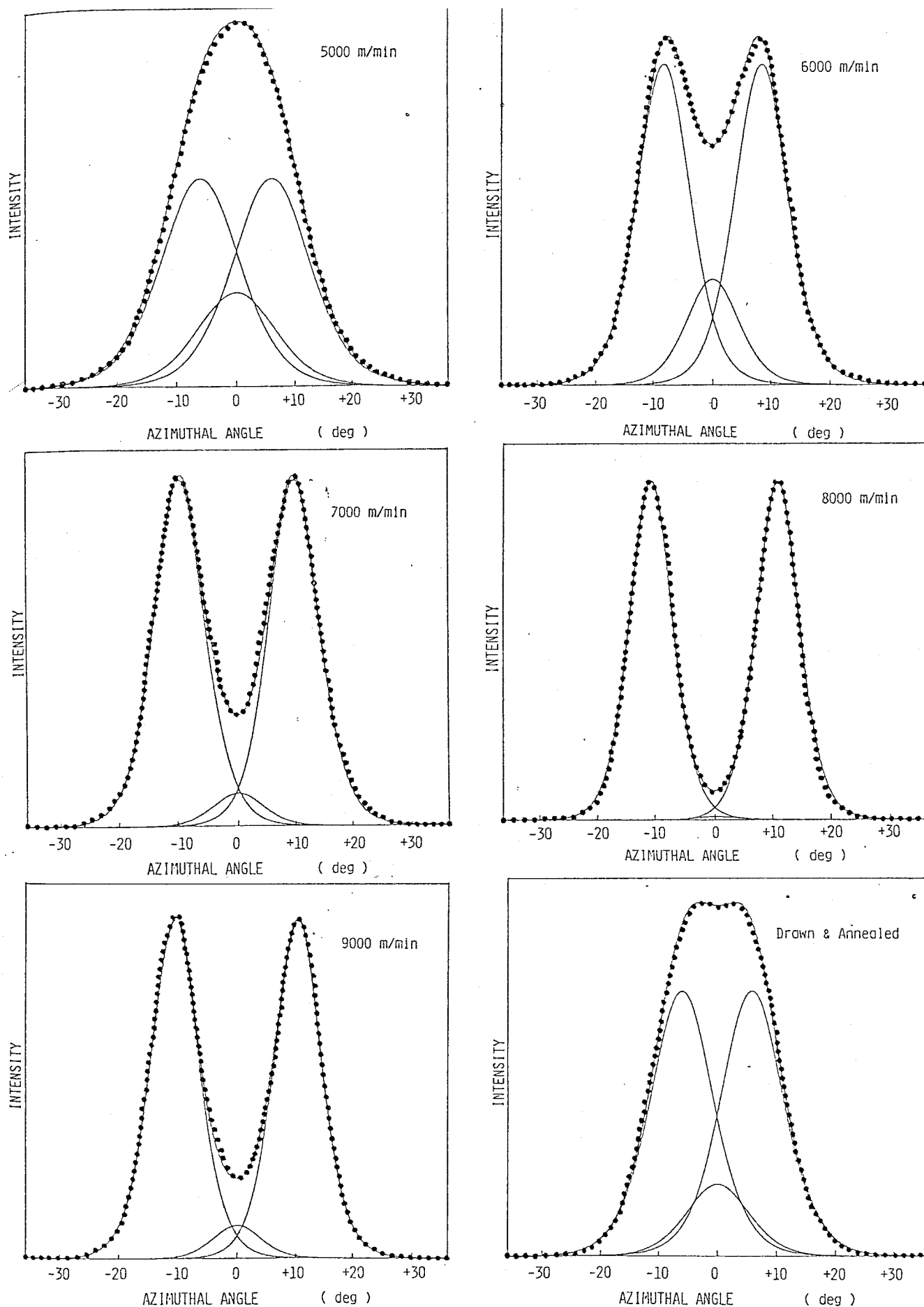


Fig.2.20 Resolution of azimuthal scan on ($\bar{1}05$) plane for PET fibers. The third peak (middle peak) indicates the oriented mesophase component.

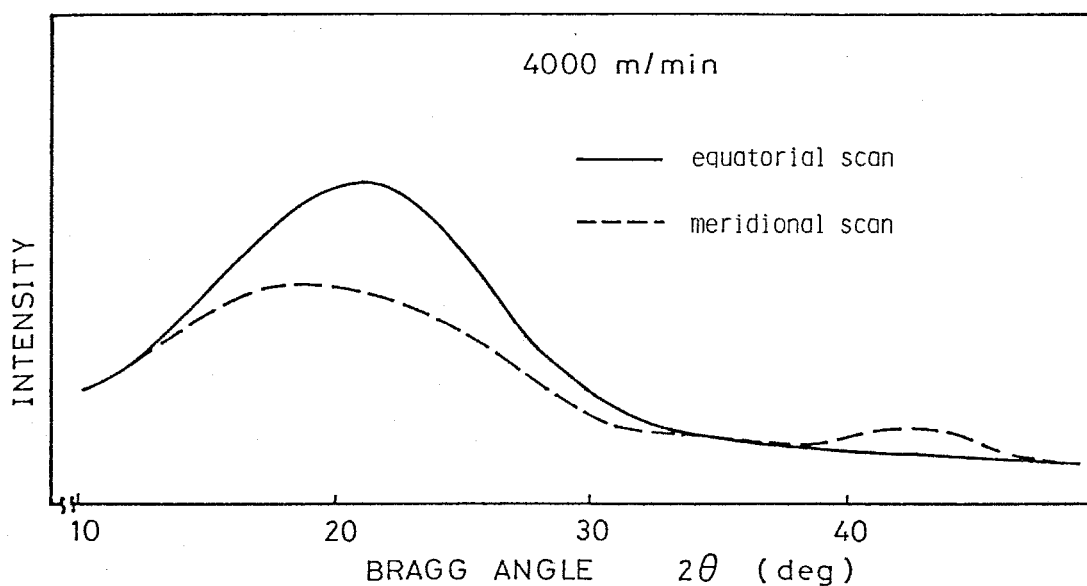


Fig.2.21 Wide-angle X-ray intensity curves obtained by diffractometer along equatorial scan (—) and meridional scan (---) for PET fiber spun at 4,000m/min. The intensity differences between 12° - 34° and between 38° - 48° are associated with the diffractions on equatorial direction and on meridional direction, respectively.

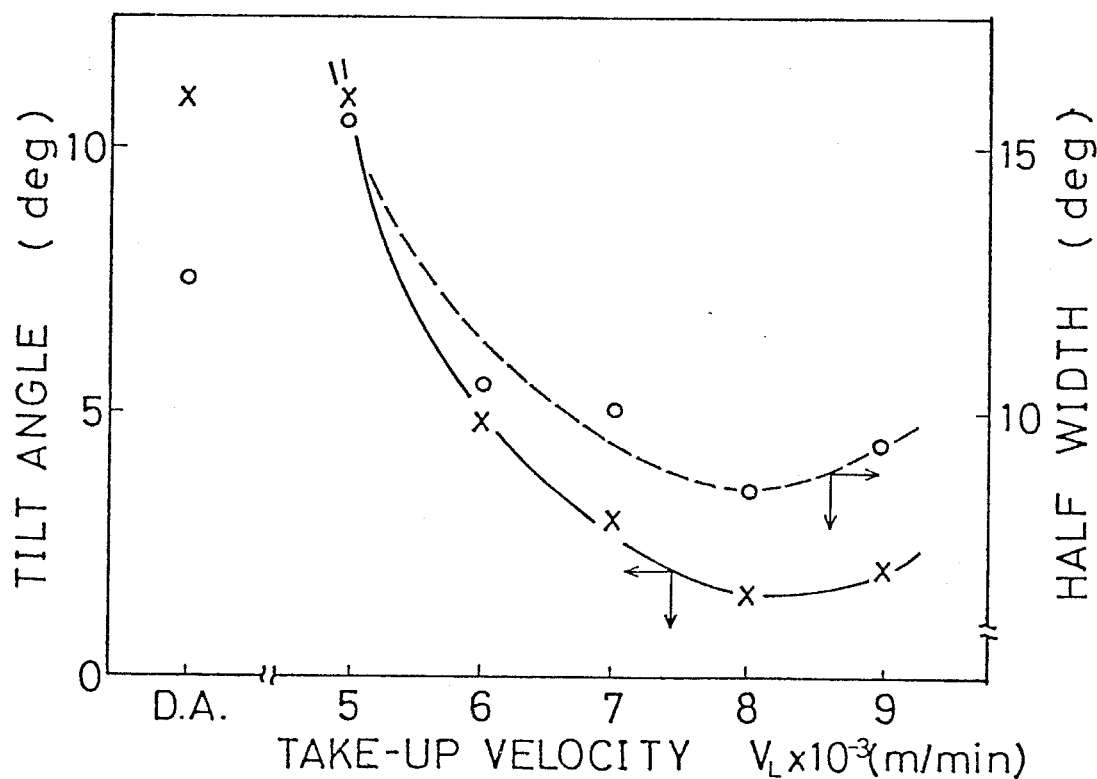


Fig.2.22 Dependence of take-up speed on tilt angle and azimuthal spread for (105) plane:.

れる傾き角を紡糸速度に対してプロットしたものである。(9.60) 面の選抜配向性の結果から予想されたように、紡糸速度の増加に伴い、分子鎖軸は、繊維軸に対するある微小な傾き角の方向への選抜的な配向性を増す一方で、その傾き角が減少し繊維軸方向に揃うという二系統の変化が同時に進行し、配向度が増加しているということがわかる。

また、配向性との関連もあり直接の比較はできないが、子午線ピークの強度は $5,000 \sim 8,000 \text{ m/min}$ にかけて減少し、配向中間相の分率が減少してきていることが予想される。これは、次節の結果と対応するものである。

2.5.6 結晶相、配向中間相、非晶相の重量分率

表 2.13 に、配向中間相の方位角方向の半価中 β_{meso} 、赤道方向強度分布における非晶相と配向中間相の面積比 $S_{\text{meso}}/S_{\text{am}}$ 、この二つの値から計算により求めた非晶相と配向中間相の重量分率 $w_{\text{meso}}/w_{\text{am}}$ 、そして、この値と、別に求めた結晶相分率 X_{cr} から計算した配向中間相分率 X_{meso} 、非晶相分率 X_{am} を示す。図 2.23 は X_{cr} 、 X_{meso} 、 $X_{\text{cr}} + X_{\text{meso}}$ を紡糸速度に対してプロットしたものである。この結果から次のような知見が得られる。PET の高速紡糸において、 $1,000 \sim 4,000 \text{ m/min}$ までは、配向中間相の分率が増加し、分子鎖の凝集・配向が急激に進んでいるが、結晶化は起こらない。 $4,000 \sim 5,000 \text{ m/min}$ あたりを臨界点として、結晶化が開始される。この時、配向中間相の分率が急激に減少することから、この部分が優先的に結晶化することが示唆される。その後、紡糸速度の増加に伴い、結晶化度は $7,000 \text{ m/min}$ まで急激に増加するが、一方、配向中間相分率は、 $8,000 \text{ m/min}$ あたりまでゆるやかに減少する。 $7,000 \text{ m/min}$ を越えると、結晶化度は減少しはじめる。

このように、4000 m/min, 7000 m/min を境にして、得られる繊維の構造は大幅に変化するが、これは 4 章で述べる複屈折・密度をはじめとする諸物性、また 5 章で述べる紡糸線における糸の細化挙動の紡糸速度に伴う変化とも対応するものである。

ところで、高速紡糸繊維と延伸熱処理繊維の結果を比べると、後者は結晶相分率の値に比べ、配向中間相分率が多い。複屈折の値を比較すると、7000 m/min の繊維では 110×10^{-3} 程度であるのに対し、延伸熱処理繊維は、 160×10^{-3} の高い値を持つ。この複屈折の差は、結晶相分率、結晶配向とも 7000 m/min の値がむしろ高いので、配向中間相分率の差に依存するものと考えられる。従って高速紡糸繊維は、配向中間相分率の少ない——配向中間相を非晶相の一部と考えるならば、非晶配向の低い——繊維だといえる。

	β_{meso} (deg)	$\frac{S_{\text{meso}}}{S_{\text{am}}}$	$\frac{W_{\text{meso}}}{W_{\text{am}}}$	X_{cr} (%)	X_{meso} (%)	X_{am} (%)
1000 m/min	90.0	0.091	0.039	0.	3.8	96.2
2000 m/min	87.2	0.101	0.043	0.	4.1	95.9
3000 m/min	85.6	0.421	0.176	0.	14.9	85.1
4000 m/min	54.0	0.950	0.287	0.	22.3	77.7
5000 m/min	39.3	0.608	0.140	19.6	9.9	70.5
6000 m/min	26.0	0.758	0.120	30.2	7.5	62.3
7000 m/min	23.0	0.665	0.093	36.0	5.5	58.5
8000 m/min	14.3	0.864	0.076	31.1	4.9	64.0
9000 m/min	20.7	0.661	0.084	25.8	5.7	68.5
Drawn & Annealed	24.3	1.463	0.216	30.3	12.4	57.3

Table 2.15 Dependence of take-up velocity on azimuthal peak spread of oriented mesophase (β_{meso}), the area ratio of oriented mesophase to amorphous phase in the equatorial scan ($S_{\text{meso}} / S_{\text{am}}$), the weight ratio of oriented mesophase to amorphous phase ($W_{\text{meso}} / W_{\text{am}}$) and weight fraction of crystalline phase (X_{cr}), oriented mesophase (X_{meso}) and amorphous phase (X_{am}).

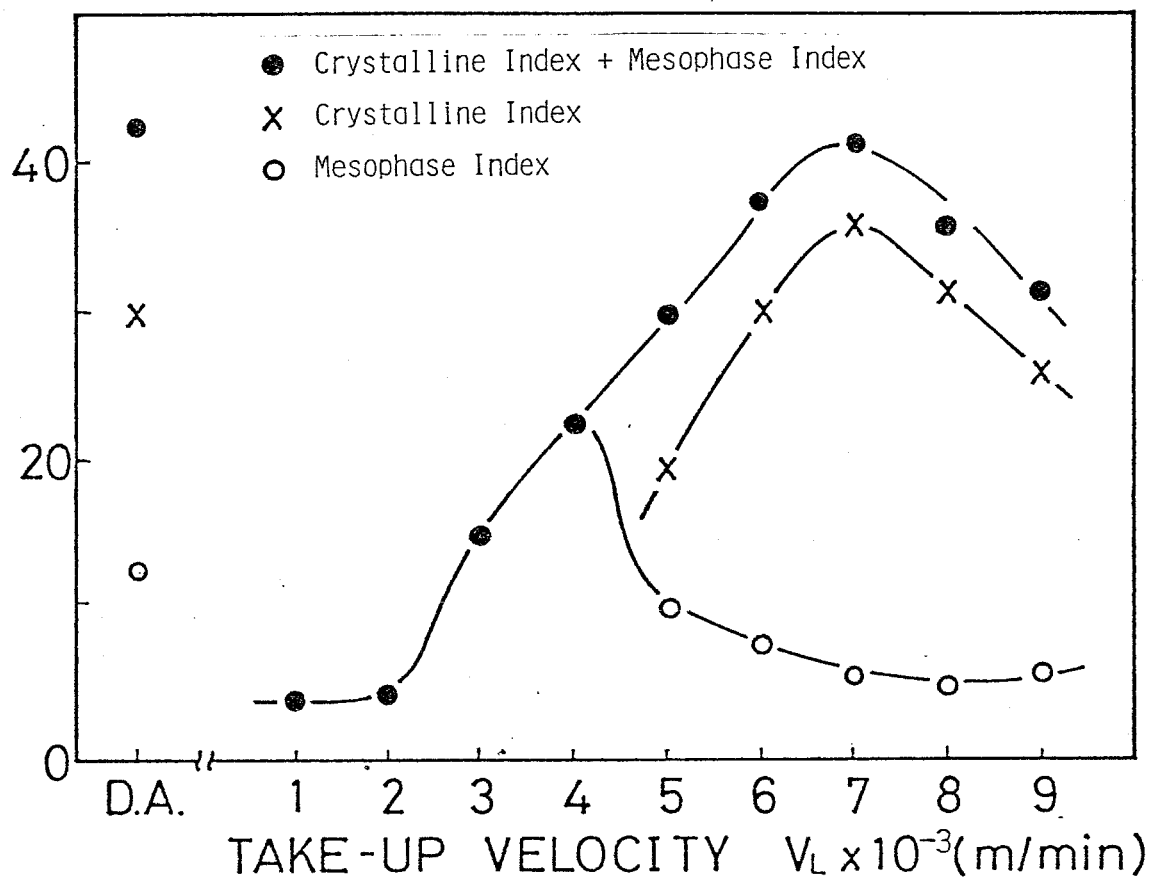


Fig.2.23 Dependence of take-up speed on crystalline index, mesophase index and total index (crystalline + mesophase) for PET fibers.

2.6 結 言

1,000 ~ 9,000 m/min の速度で巻取った PET 高速紡糸繊維の微細構造を、広角・小角 X 線回折により解析した。本章で得られた知見は、以下の通りである。

1. 広角 X 線回折像は、5,000 m/min を境に非晶性のハローから、結晶性の反射スポットを持つものに変化する。また、3,000, 4,000 m/min では、ハローの強度が赤道上に集中し、非晶部の配向を示唆している。小角 X 線回折像は、5,000 m/min 以上で、強度が得られるが、5,000, 6,000 m/min では X 字型のパターンを示し、8,000, 9,000 m/min では、子午線上の逆三角形のパターンに変化する。7,000 m/min は、両者の混在である。このように PET 高速紡糸繊維は 5,000, 7,000 m/min を境に微細構造が大きく変化することがわかった。

2. 5,000 m/min 以上の高結晶性の各繊維について、種々の反射の面間隔を求め、格子定数を決定した。この結果、7,000 m/min で、結晶密度は最大値 ($\rho_c = 1.494 \text{ g/cm}^3$) となり、結晶のパッキングが最も良くなることが示された。

3. 広角回折から求めた微結晶サイズは、C 軸と垂直方向については、紡糸速度の増加に伴い単調に増加し、一方 C 軸方向は 8,000 m/min で最大となった。また、小角回折パターンをシミュレーションし、5,000 m/min の X 字型パターン、9,000 m/min の子午線方向のパターンに対応する微細構造を推定し、1つのモデルとして、5,000 m/min では、広角で求めたサイズの微結晶が 6 個程度、隣どうしかなり上下にずれ、全体として斜めに配列するのに対し、9,000 m/min では、広角サイズの微結晶が

2個ぐらゐ配列し、相互のずれは、比較的小さいという結果を得た。

4. 3,000, 4,000 m/min の広角回折儀で、赤道に集中したハローに対し、配向中間相の概念を導入し、紡糸速度の増加に伴う、結晶相、配向中間相、非晶相の重量分率を調べた。その結果、7,000 m/min で、結晶相分率は最大値をとった。一方、配向中間相は 4,000 m/min まで増加した後、配向結晶化の始まる 5,000 m/min から急激に減少し、配向中間相が優先的に結晶相に変化することが示唆された。

5. 配向中間相の影響を考慮して結晶配向因子を求めた結果、5,000 m/min でも 0.933, 最大の 8,000 m/min では 0.977 と、かなり高い値が得られた。また、紡糸速度の増加に伴い、配向は、分子鎖軸が繊維軸に対するある傾き角の方向へ選択的に配向し、一方その傾き角が減少し、繊維軸方向に揃うという二系統の変化が同時に進行することにより増加することを示した。

第 3 章 高速紡糸により発現する断面不均一構造

3. 1 緒 言

熔融紡糸により得られる繊維の、糸断面内での構造の均一性は、湿式、乾式紡糸に比較すれば高い。しかし 松尾・加瀬³⁶⁾は PP の紡糸過程中の糸の断面内の温度分布から構造の分布を推定し、また 清水・島崎³⁷⁾も同様の計算を行い、さらに複屈折分布を推定しており、分布の存在は必ずしも無視できない。このような構造の不均一性を解析する場合、屈折率、複屈折などの光学パラメータは内部構造を敏感に反映し、また測定が比較的容易なため、非常に有用である。偏光顕微鏡を用いた複屈折分布の解析は、古くからいくつかの報告があり、^{38)~40)} また近年 光ファイバーの屈折率分布を高精度で測定する要請から、解析法も進歩し、干渉顕微鏡による測定も行われている。⁴¹⁾

ところで、高速紡糸過程では糸糸の冷却速度が非常に速く、繊維表面での熱伝達と、繊維内部の熱伝導との関係から、糸の断面内で大きな温度分布を持つことが予想され、これに伴い内部の構造も著しい不均一性を持つと考えられる。この不均一性に関する情報を得ることは、他のマクロに測定される諸物性の相互の関連を検討する際に、また将来、高速紡糸過程で、この不均一構造の制御を試みる際に、非常に重要である。本章では、干渉顕微鏡、アルカリ処理などにより、高速紡糸 PET 繊維の断面内の構造分布を推定した。

3. 2 断面における光学的構造の異方性

3. 2. 1 実験方法

(a) 偏光顕微鏡による観察

オリパス製偏光顕微鏡を用い、直交ニコル下で繊維の斜断面を観察した。繊維はプレパラート上でエポキシ樹脂に埋め込み、レザーナイフで斜めに切断した。光源として、白色光にフィルターをかけ、Na-D線の波長に相当する $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ の単色光を用いた。

(b) 干渉顕微鏡による異方性の定量化

偏光顕微鏡による斜断面の観察から、繊維断面内の複屈折の不均一性が予想され、これを定量化するため、干渉顕微鏡 (Carl Zeiss 社製) による測定を行った。使用した干渉顕微鏡の原理を、図 3.1 に示す。繊維試料を透過した光 (First intermediate image) は、マッハツェンダー型干渉計のハーフミラーで 2つの光路に分離される。このうち、一方の光路内には回転クサビ (Rotating Wedge) があり、光を全体的に平行移動させることができる。このシフト操作を、シャリングと呼ぶ。シャリングは繊維の半径方向に行い、シャリング量は繊維の直径より、やや大きい値に設定する。光はこの後再びハーフミラーで再び合成され、微小な光路差による干渉縞が形成されるが、シャリングにより、繊維の像は、二本現われる (Second intermediate image)。各繊維内に現われる干渉縞は、繊維内を透過した光と、浸漬液を透過した光が干渉したもので、両者の光路差を反映する。光源として、白色光 ($\lambda \approx 550 \text{ m}\mu$)

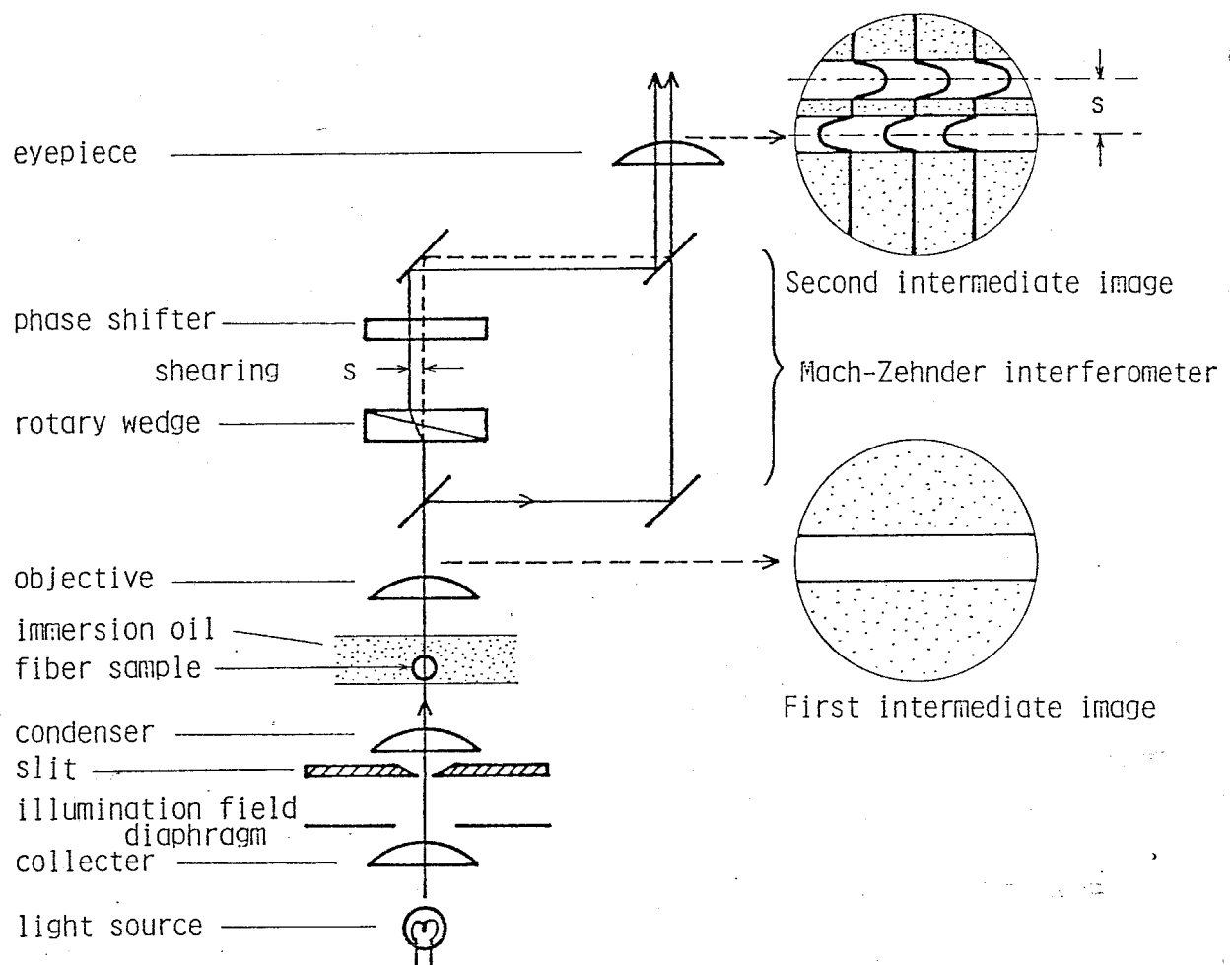


Fig.3.1 Schematic illustration of optical layout of interference microscope.

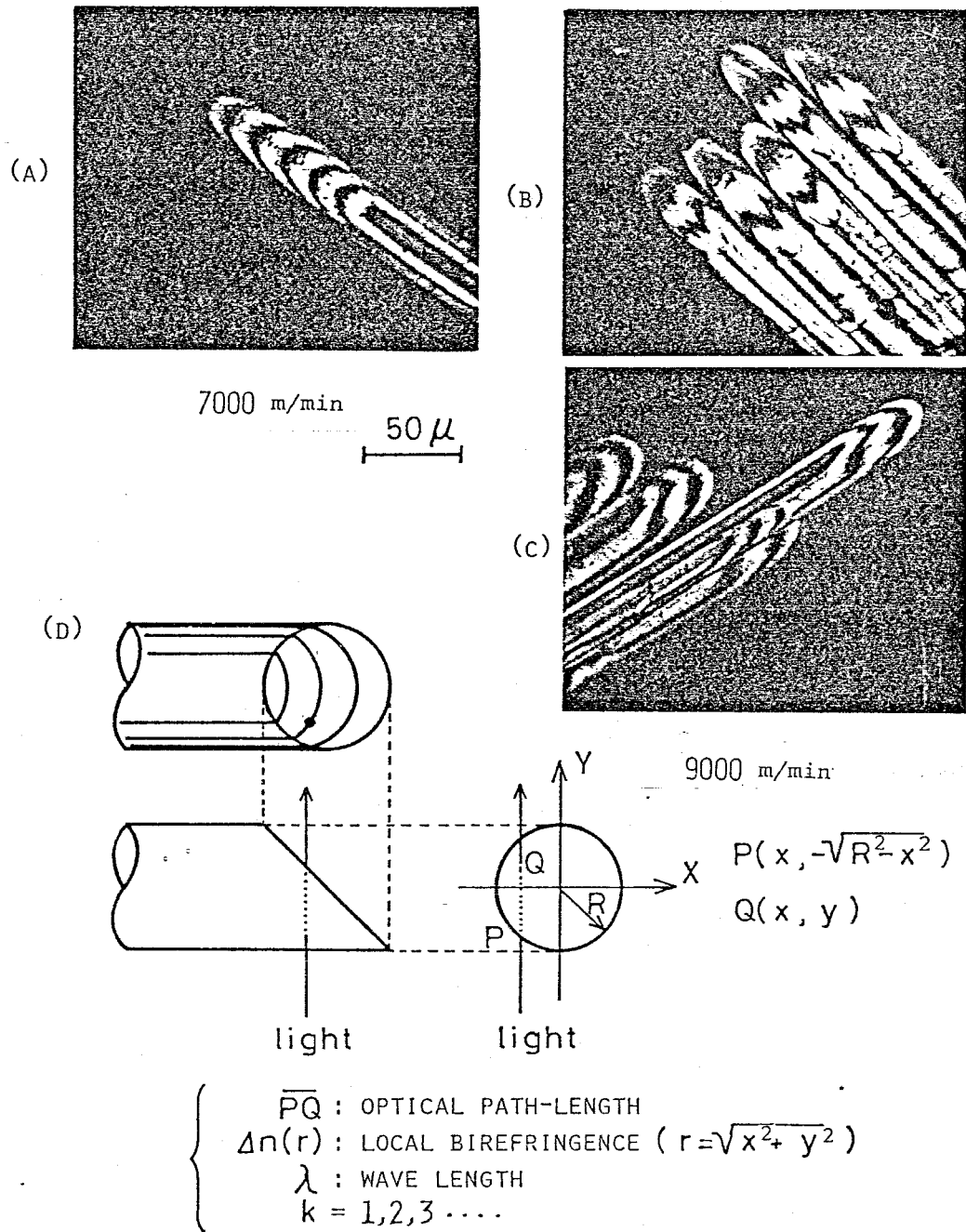
を用い、干渉縞を写真撮影した。また、顕微鏡本体にコーガク社製、視野内 2次元デジタル化装置を取り付け、干渉縞の形状を測定し、これに付属するマイクロコンピュータにより、データ処理して、屈折率分布を求めた。解析法は Appendix で詳細に述べるが、屈折率分布に、繊維の中心軸に対する円筒対称性を仮定している。偏光により、繊維軸に対し、平行、垂直の両方向について屈折率分布を求め、その差から複屈折分布を求めた。

(C) 浸漬液の調製および屈折率の測定

Appendix で述べるように、測定に用いる浸漬液の屈折率(N)は繊維外層の屈折率に近うことが望ましい。屈折率 1.4~1.7 の浸漬液は、市販の 0.005 刻みのものを用い、Abbe の屈折計で、屈折率を ± 0.0001 の精度で測定した。 $N = 1.7 \sim 1.74$ の浸漬液は、 α -ブロムナフタリン ($N = 1.658$) とヨウ化メチレン ($N = 1.74$) を混合し、 $N > 1.74$ の浸漬液は、ヨウ化メチレンに硫黄の粉末を加えて調製した。1.7 以上の屈折率は、Abbe の屈折計での測定は不可能である。ここでは Carl Zeiss 社製の microscopic refractmetry set を用いて測定した。これはスライドガラスの表面に深さ既知の溝が彫ってあるもので、ここに浸漬液を満たし、干渉顕微鏡でガラスと浸漬液の屈折率差を測定する。Abbe 屈折計とよ比較から、測定精度は ± 0.01 であった。

3.2.2 結果と考察

図 3.2 は、斜めに切断した繊維の偏光顕微鏡写真で、この断面に現われる縞は、繊維断面が光学的に均一な場合には、原理的に 2 次曲線になる。(A) は、7,000 m/min の繊維の斜断面であり、縞は通常の繊維にみられる楕円の一部分を切り取ったような形状をしている。これに対し (B) の 9,000 m/min では、縞の形状が変化し、頂点が凹になっている。繊維斜断面で縞が現われる条件は (D) に示したように、繊維内部を通過した光のレターデーションが波長の整数倍になることである。このことから、9,000 m/min の繊維では、繊維の中心付近で低く、外層で高い複屈折の断面内での分布が考えられる。また、斜断面写真 (A), (B) で繊維の太さに大きな差がなにもかわらず、縞の数が 6 本から 2 本に大きく減少していることから、7,000 m/min から 9,000 m/min で、平均的



CONDITION FOR INTERFERENCE FRINGE EXISTENCE

$$\Gamma_c = \int_P^Q \Delta n(r) dy = k\lambda$$

Fig.3.2 Interference fringe patterns in oblique cross section of PET fibers under a polarized microscope.

(A); 7,000m/min, (B); 9,000m/min (symmetric interference fringe pattern), (C); 9,000m/min (asymmetric interference fringe pattern), (B) and (C) are the same samples observed at different oblique cross sections. (D); Conditions for appearance of interference fringe pattern.

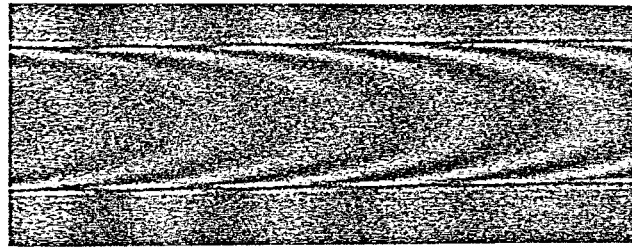
な複屈折が減少していることがわかる。

図3.2 (c) は、 9000 m/min の繊維の斜断面であるが、縞が一方に片寄り、複屈折の分布が繊維断面に対し、非円筒対称になっていることがわかる。(B), (c) とともに冷却風を、繊維に対し直角方向から吹かせた場合であり、繊維断面は真円に近く、この縞の出方の違いは試料間の本質的な差ではなく、非円筒対称性に対し観察する方向が異なっているためである。

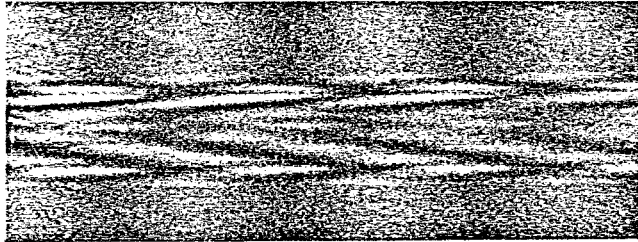
次に、この断面不均一性を定量化するため、干渉顕微鏡による測定を行った。干渉顕微鏡は、試料の内部を通った光と外部の浸漬液を通った光の光路差を干渉縞の移動量から測定する装置であり、図3.3 (d) に示すように、縞の移動量(d)は、試料の厚さ(2y)と、浸漬液と試料の屈折率差の積に比例する。図3.3 (A) は 2000 m/min の繊維で、試料の厚みが増す繊維中心付近ほど縞の移動量は大きく、ほぼ均一な屈折率分布を持つ。一方図3.3 (B) は、 $9,000 \text{ m/min}$ の繊維で、縞の移動量と試料の厚みの間に比例関係がなく、屈折率に分布があることがわかる。

図3.3 (c) も $9,000 \text{ m/min}$ の繊維であるが、屈折率の分布が、観察方向に対し非対称になっていることがわかる。この図3.3 (B), (c) の相違は、図3.2 (B), (c) の偏光顕微鏡による斜断面の観察の場合と同様である。

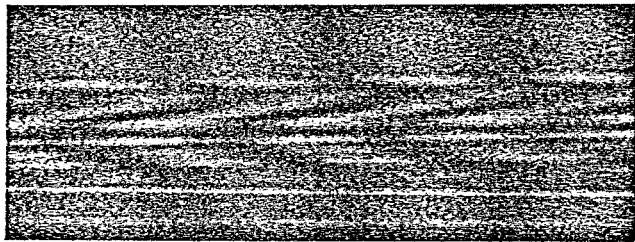
繊維断面の屈折率分布の定量化には、前述したように屈折率が繊維断面の中心軸を中心とする円筒対称に分布していると仮定した。従って直交冷却風を吹かせた試料については、干渉縞像が繊維軸に対し左右対称になる位置を探して解析し、分布の中心と繊維断面の中心とのずれは考慮していない。結果の一例として、 9000 m/min の繊維の繊維軸に平行方向と垂直方向の屈折率($n_{\parallel}$, $n_{\perp}$)の分布を図3.4に示す。この $n_{\parallel}$ と $n_{\perp}$ の差から複屈折分布が求まり、図3.5は冷却風を吹かせたも



(A) 2000 m/min

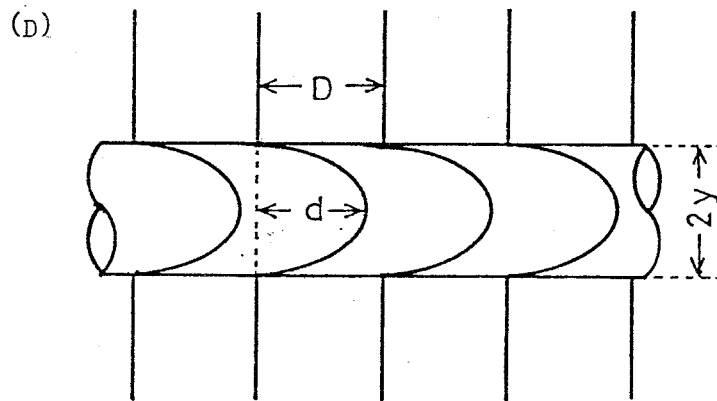


(B) 9000 m/min



(c) 9000 m/min

50 μ



$$\frac{d}{D} \lambda = (n - N) \cdot 2y$$

Fig.3.3 Transverse interference patterns of PET fibers under an interference microscope.

(A); 7,000m/min, (B); 9,000m/min (symmetric interference fringe pattern), (C); 9,000m/min (asymmetric interference fringe pattern), (B) and (C) are the same sample observed at different directions.

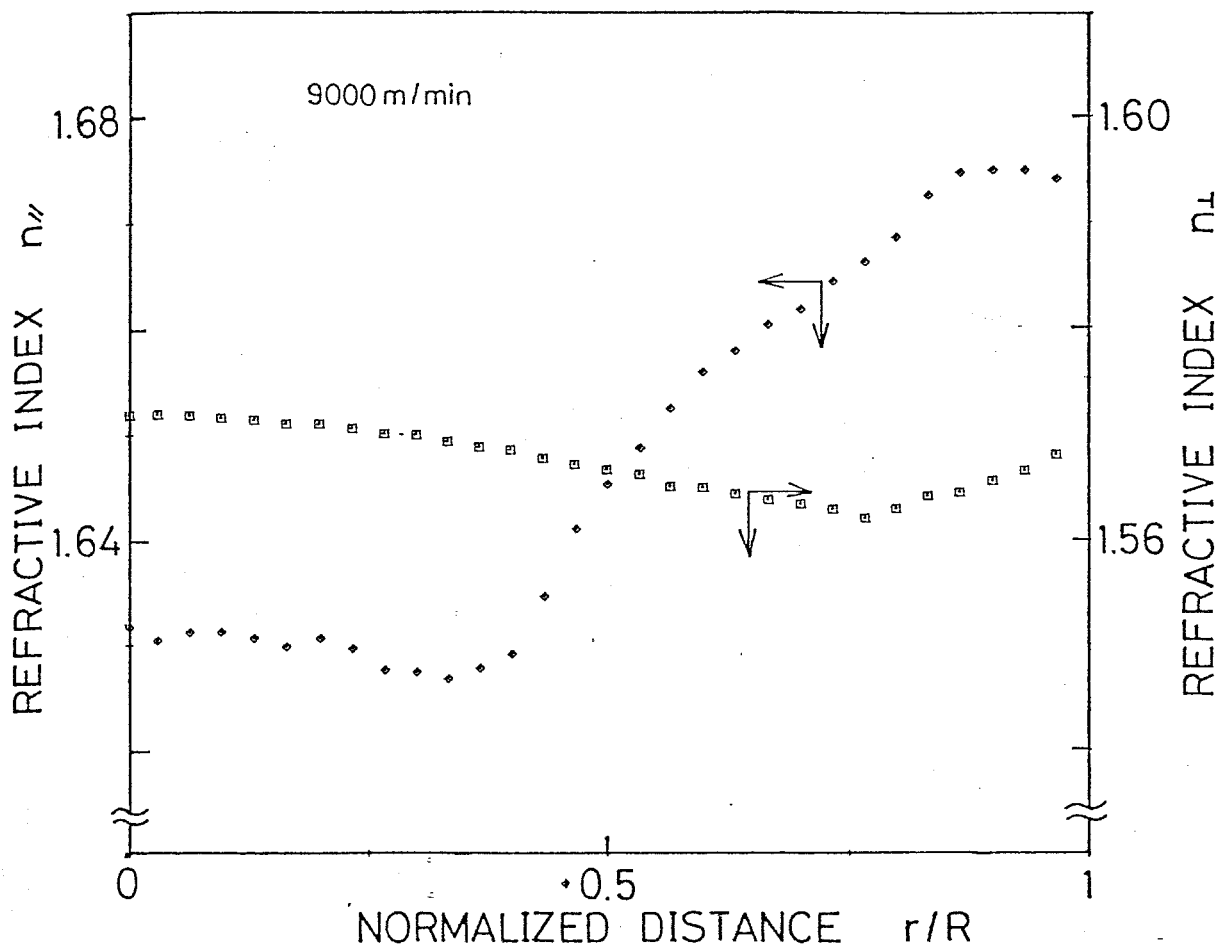


Fig.3.4 Refractive index profiles along fiber diameter for PET fiber spun at 9,000m/min. $n_{//}$ is refractive index parallel to the fiber axis and $n_{\perp}$ is refractive index perpendicular to the fiber axis.

の。図3.6は冷却風を消いたもので、図中の数字は紡糸速度(km/min)を表わす。横軸は繊維の太さ(R)で規準化した半径方向の距離である。複屈折は繊維の内側で低く、外層で高い分布を示し、その分布は紡糸速度が高くなる程大きくなる。不均一性の目安として、複屈折分布における最大値と最小値の差 $\delta(\Delta n)$ を紡糸速度に対してプロットしたのが、図3.7である。紡糸速度とともに複屈折の不均一性は増大し、9000 m/minの冷却風を加えたものでは、 $\delta(\Delta n)$ は 55×10^{-3} 程度に達する。この時、繊維中心部の複屈折は、紡糸速度4000~5000 m/minの値に対

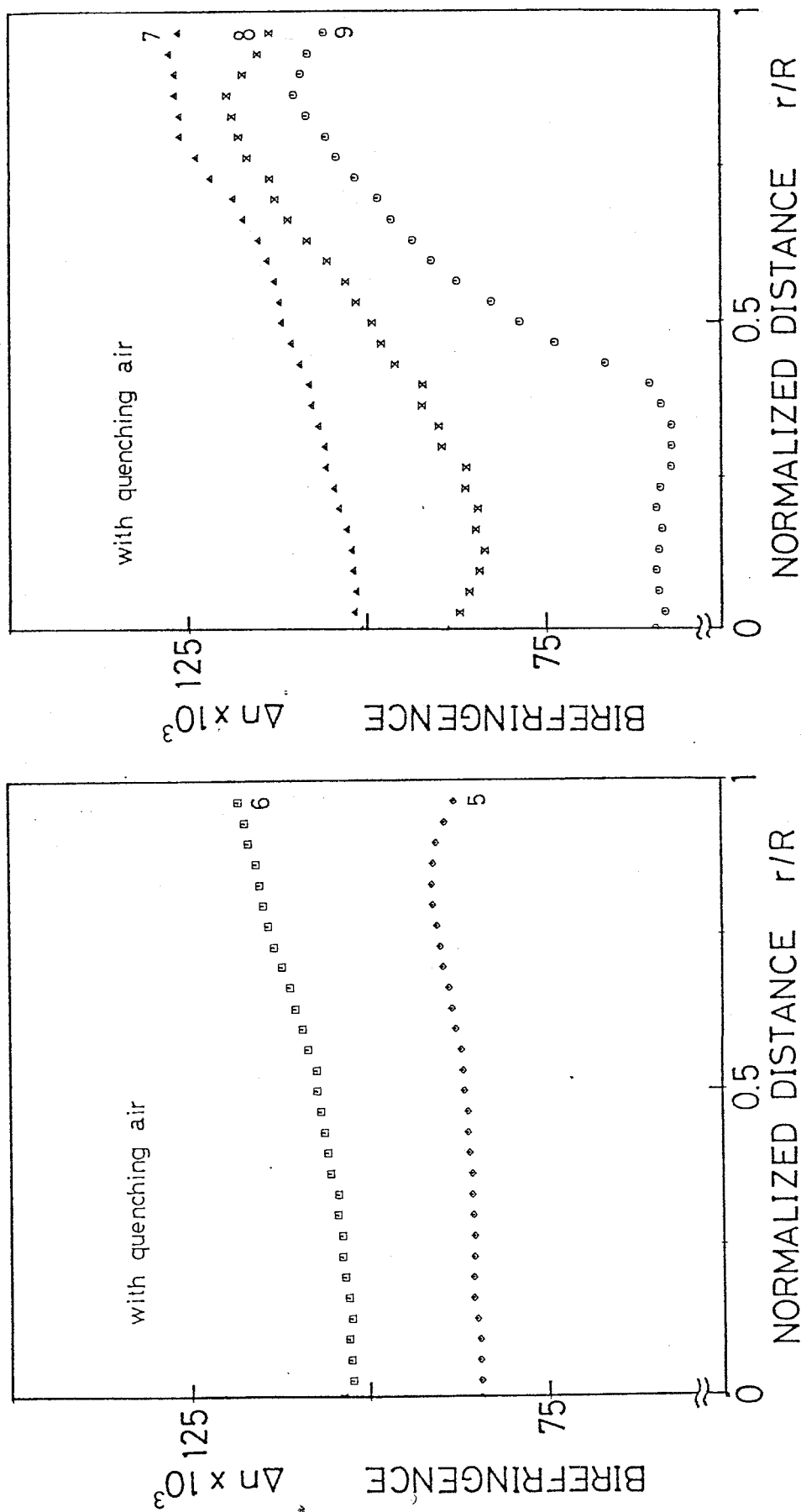


Fig.3.5 Birefringence profiles along fiber diameter for PET fibers obtained at various take-up velocities with quenching air.

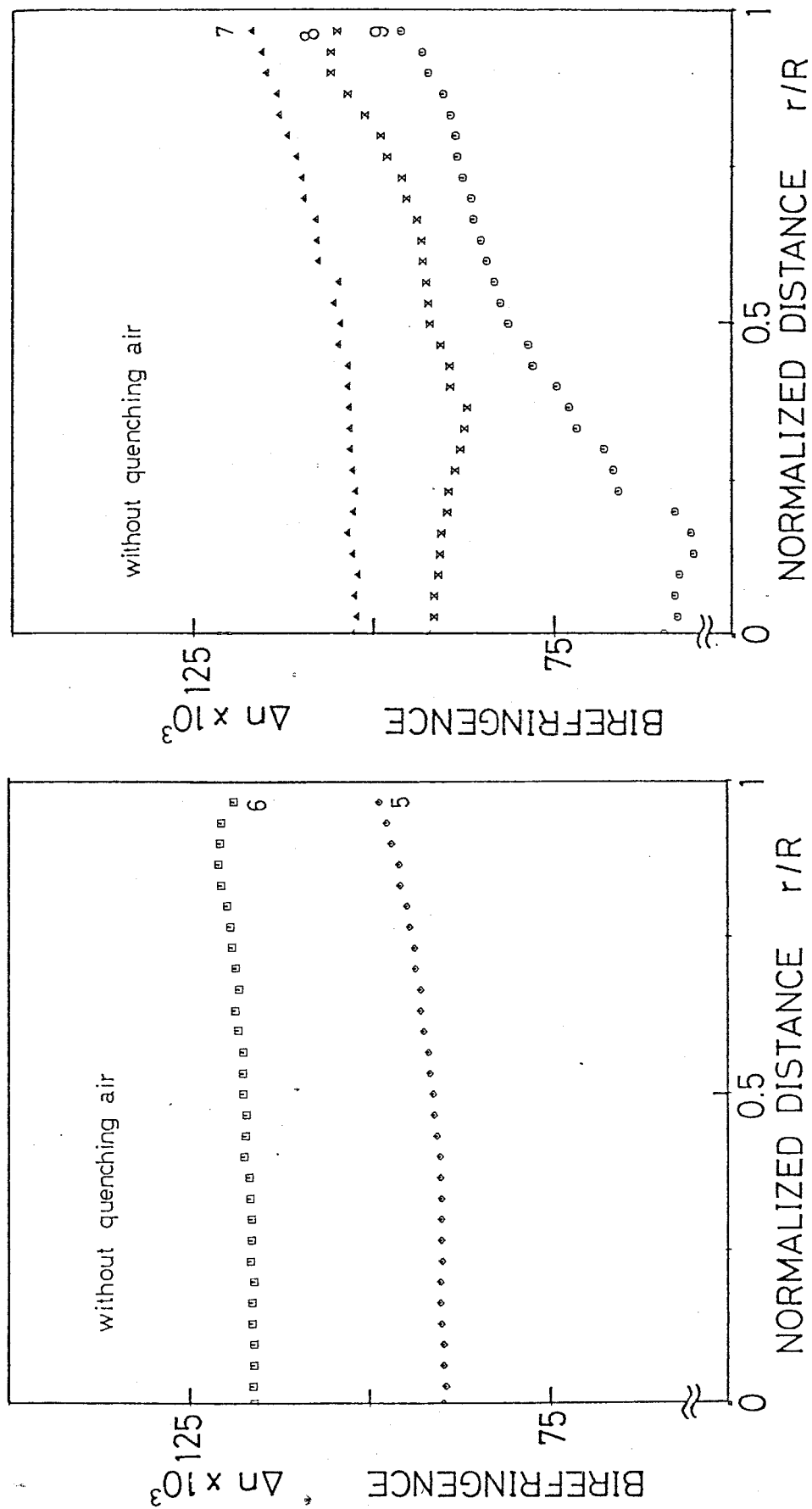


Fig.3.6 Birefringence profiles along fiber diameter for PET fibers obtained at various take-up velocities without quenching air.

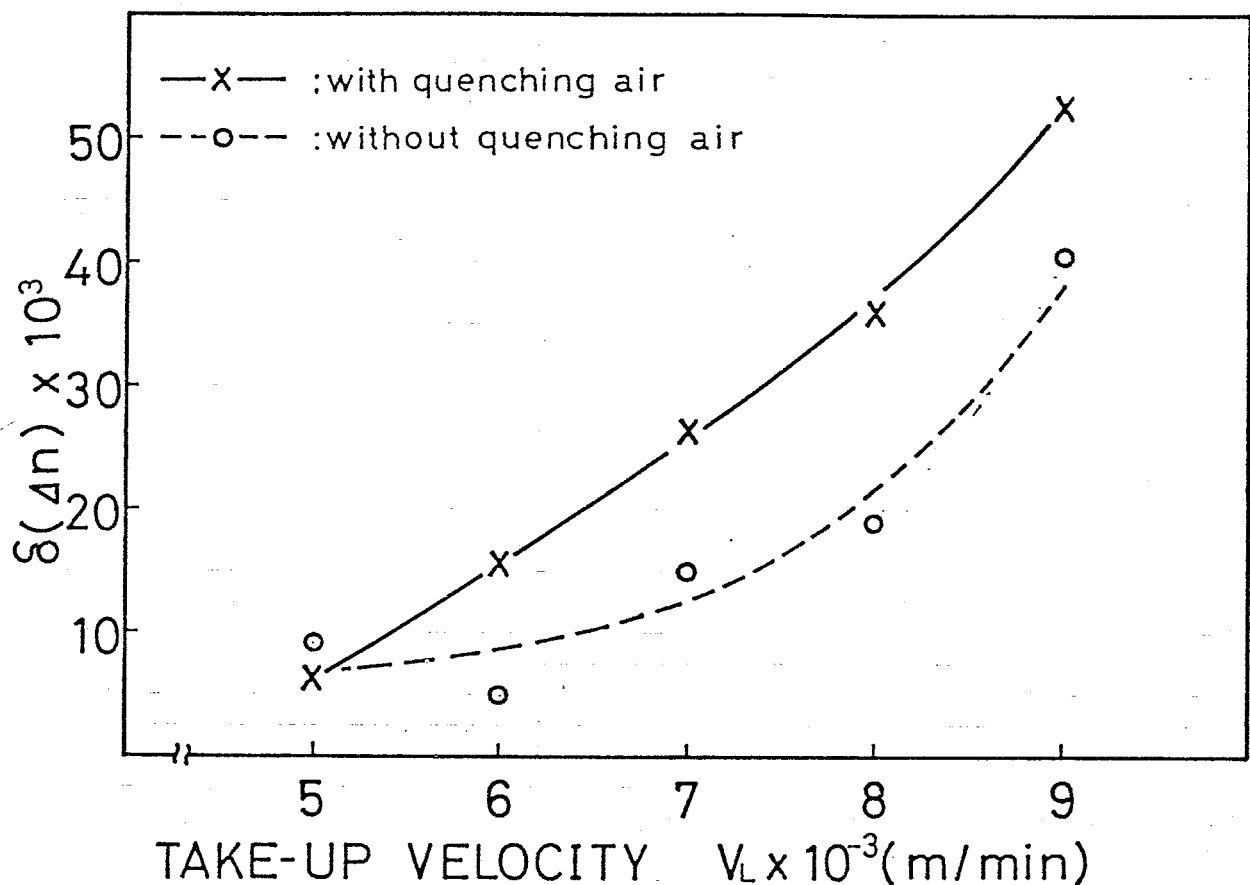


Fig.3.7 Degree of radial variation across PET fiber ($\delta(\Delta n)$) under spinning conditions with (-x-) and without (--o--) quenching air. $\delta(\Delta n)$ is calculated from the following equation. $\delta(\Delta n) = \Delta n_{\max} - \Delta n_{\min}$
 $\Delta n_{\max}$ and $\Delta n_{\min}$ are maximum and minimum values of birefringence in the cross section of the fiber, respectively.

応し、非常に低い値である。この不均一性は冷却風を絶つことにより、ある程度減少させることができる。図3.8は図3.7にナイロン66、ポリエステルエーテルの高速紡糸繊維について測定した値を加えたものである。各々の $\delta(\Delta n)$ は、各ポリマーの極限複屈折(PET; 0.264⁴²⁾, Nylon 66; 0.096⁴³⁾, Polyester-ether; 0.285⁴⁴⁾)で規準化してある。これから、断面不均一性は、必ずしもPETに特存のものではなく、高速紡糸により発現する本質的な現象であることがわかる。

図3.9は、複屈折の分布から、外層付近にみられるその最大値を、

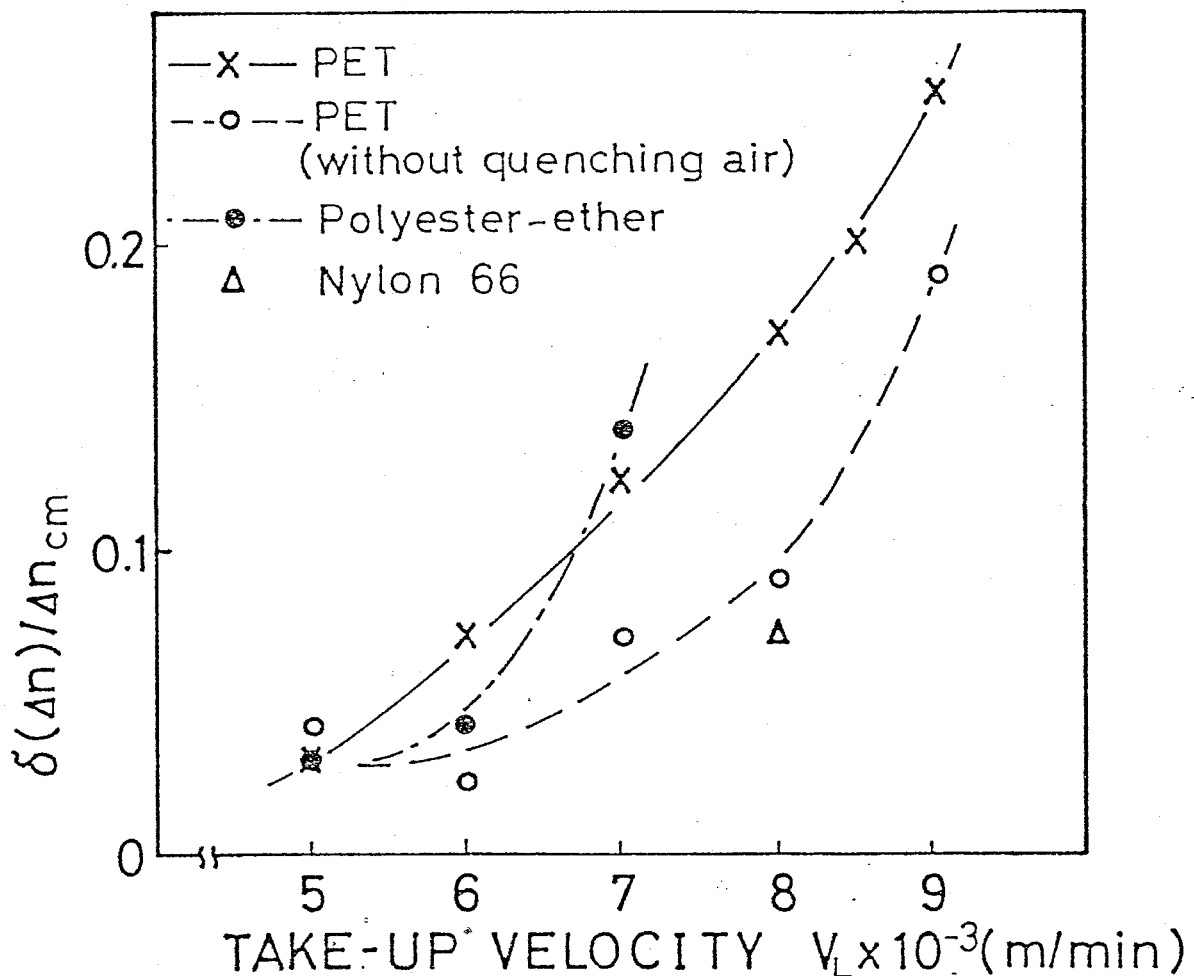


Fig.3.8 Degree of radial variation ($\delta(\Delta n) / \Delta n_{cm}$) across PET, Polyester-ether and Nylon 66 fibers. Δn_{cm} is the intrinsic birefringence.

紡糸速度に対してプロットしたものである。これは 6,000 ~ 7,000 m/min でピークをとる曲線になる。このピークの速度は、4章で示す平均の複屈折が最大となる速度に対応している。

最後に本編からは、外れるが、繊維内に複屈折分布が存在する時、偏光顕微鏡で観察される像に、どのような変化、特異性が生じるかについて述べる。図3.10は、干渉顕微鏡によって得られた複屈折分布から45°の角度で斜めに切断した繊維の切り口に現われる干涉縞の位置を計算した結果である。これは図3.2と対応し、干渉顕微鏡による定量化の妥当性を裏付ける。この結果からみると、繊維内層で低く、外層で高

いような後屈折分布が存在する場合、偏光顕微鏡で観察すると、

- (1) 斜断面の縞の形状が、放物線状から、その頂点が偏り、またはへこみ始める。
- (2) 繊維側面に現われる干渉縞が、分布がない場合より、繊維の端の方に片寄る傾向がある。
- (3) 分布が著しい場合は、繊維側面に同じ次数の縞が2組現われる可能性がある。

などの特異性が生じる。

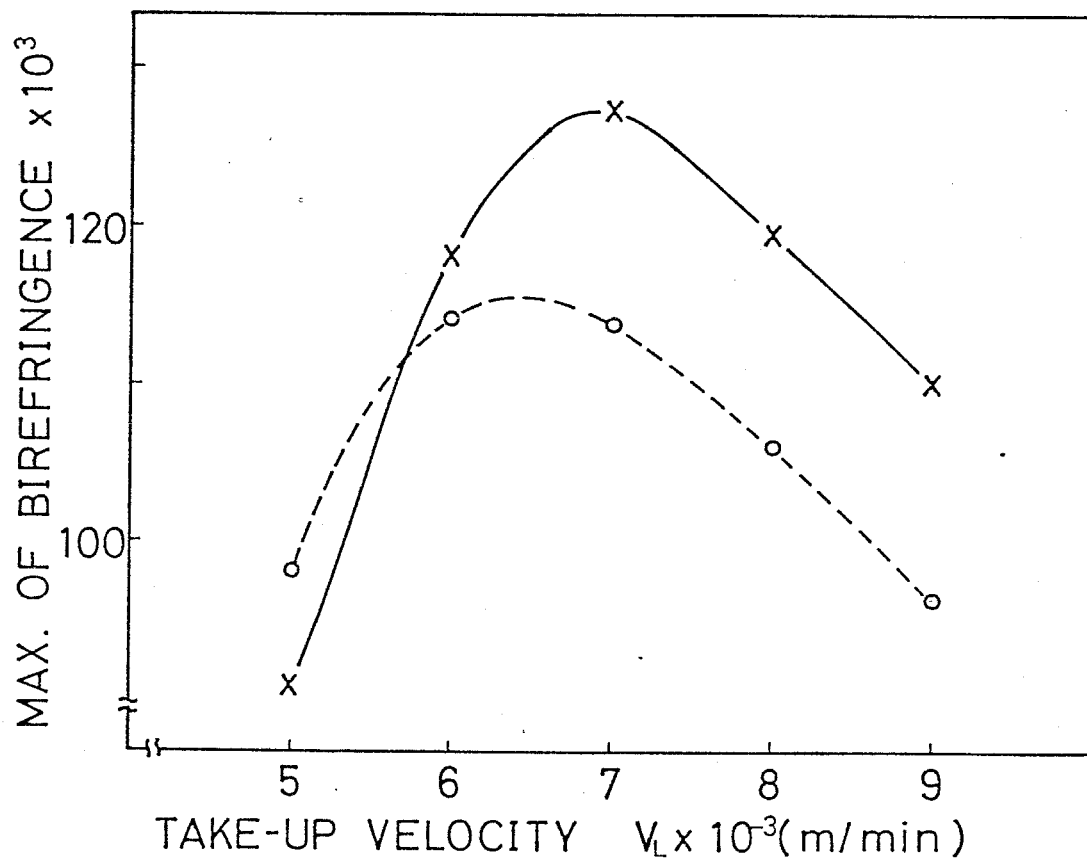


Fig.3.9 Take-up velocity dependence of maximum birefringence in the cross section of the fiber.

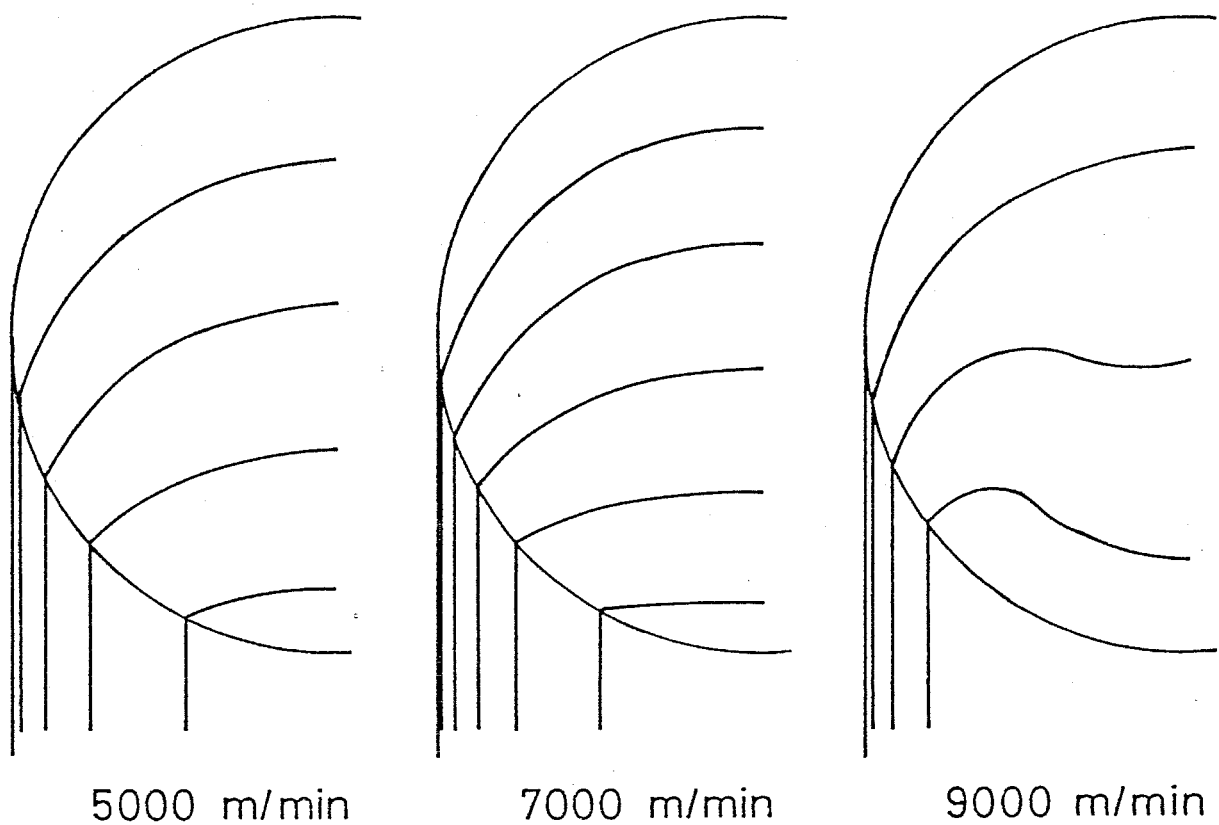


Fig.3.10 Interference fringe patterns in oblique cross section under a polarized microscope which are calculated from birefringence profiles along fiber diameter determined by an interference microscope.

3.3 密度分布の推定

3.3.1 屈折率と密度の関係

分極率と屈折率の関係として、Lorentz-Lorenz の式が知られている。

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi Nd}{3M} P \quad \text{--- (3.1)}$$

ここで

$$\begin{cases} n : \text{屈折率} \\ P : \text{分子分極率} \\ M : \text{分子量} \\ N : \text{アボガドロ数} \\ d : \text{密度} \end{cases}$$

である。異方性物質に対する、この Lorentz-Lorenz の式の適用に関しては、Vuk⁴⁵⁾ が次式を示している。

$$\frac{n_i^2-1}{\bar{n}^2+2} = \frac{4\pi Nd}{3M} P_i \quad \text{--- (3.2)}$$

ここで n_i ($i=1, 2, 3$) を、3つの主軸に対する屈折率として、

$$\bar{n}^2 = \frac{\sum_{i=1}^3 n_i^2}{3} \quad \text{--- (3.3)}$$

である。一軸配向性の繊維試料については、3軸を、繊維軸方向とすれば、

$$\begin{cases} n_1 = n_2 = n_{\perp} \\ n_3 = n_{\parallel} \end{cases} \quad \begin{cases} P_1 = P_2 = P_{\perp} \\ P_3 = P_{\parallel} \end{cases}$$

である。

ところで、テンソルの不変量から、配向度に依存せず次式が成り立つ。

$$\bar{P} = \frac{2P_{\perp} + P_{\parallel}}{3} = \text{const.} \quad \text{----- (3.4)}$$

よって (3.2), (3.4) 式から

$$\bar{P} = \frac{3M}{4\pi Nd} \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \text{const.} \quad \text{----- (3.5)}$$

ここで (3.3) 式から

$$\bar{n}^2 = \frac{2n_{\perp}^2 + n_{\parallel}^2}{3} \quad \text{----- (3.6)}$$

(3.5), (3.6) 式の関係から、 $\bar{P}$ が既知であれば、 $n_{\parallel}$, $n_{\perp}$ を測定することにより、密度 d が求められる。

3.3.2 結果と考察

図3.11は、(3.5), (3.6) 式の関係に基づき、高連結未繊維、また、これを熱処理した繊維について、密度に対する、屈折率による、

$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2}$ の関係をプロットしたものである。この関係に最小二乗法

を適用して直線をひき、その傾きから、Specific refractivity を求めた。

この値は、また PET モノマーユニットの各結合の分極率の加算性から求めた分子分極率を用い、理論的に計算することができる。分子分極率に Bunn⁴⁶⁾ の値を使用した Specific refractivity, 分子分極率の計算値と実験値の比較を、表3.1 に示す。実験値はやや高めたが、理論値と良く一致している。

この実験値を用いると、繊維軸に垂直、平行各方向の屈折率の繊維断面内分布から密度分布が計算できる。図3.12は冷却風を吹かせたもの、図3.13は冷却風を除いたものの結果である。この計算は、 $n_{\parallel}$, $n_{\perp}$ の二乗平均値の変化から求めていることになり、測定精度の限界に近く、

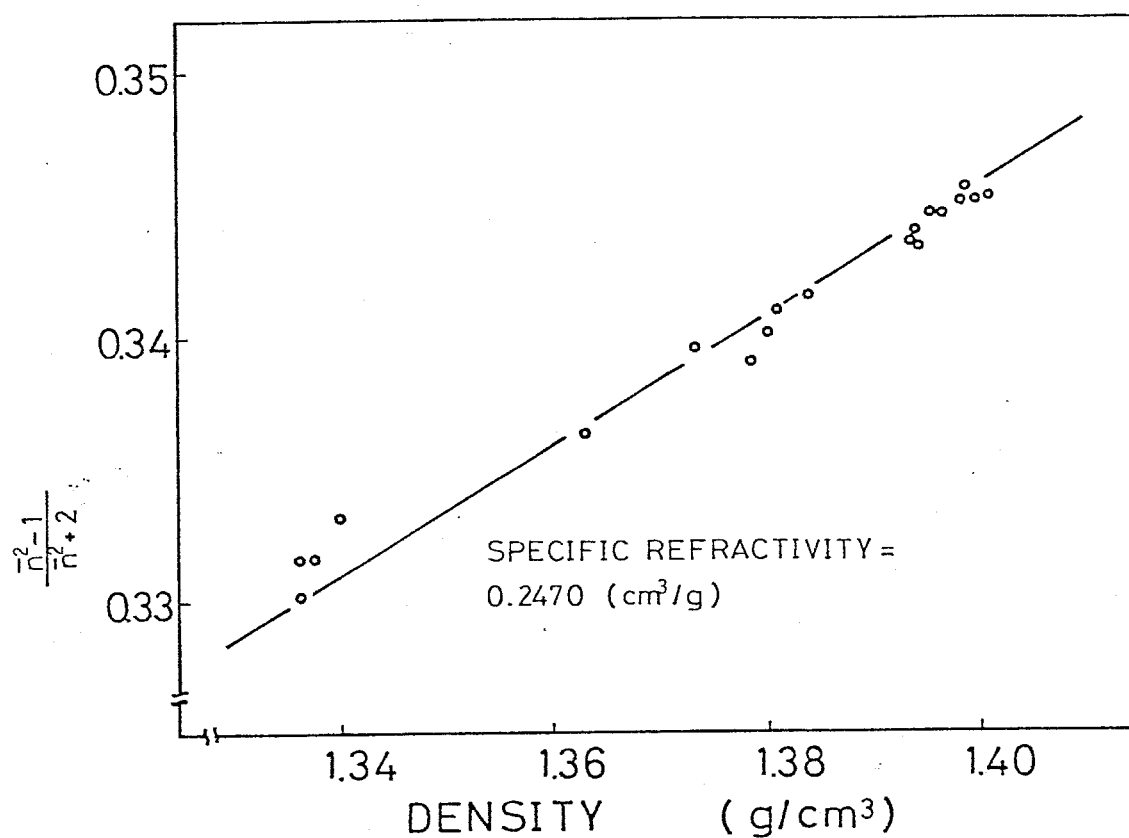


Fig.3.11 Relation between density and refractive index for PET fibers.

	specific refractivity(cm³/g)	molar polarizability(cm³)
experiment	0.2470	188.1×10^{-25}
calculated	0.2454	187.0×10^{-25}

Table 3.1 Specific refractivity and molar polarizability of PET.

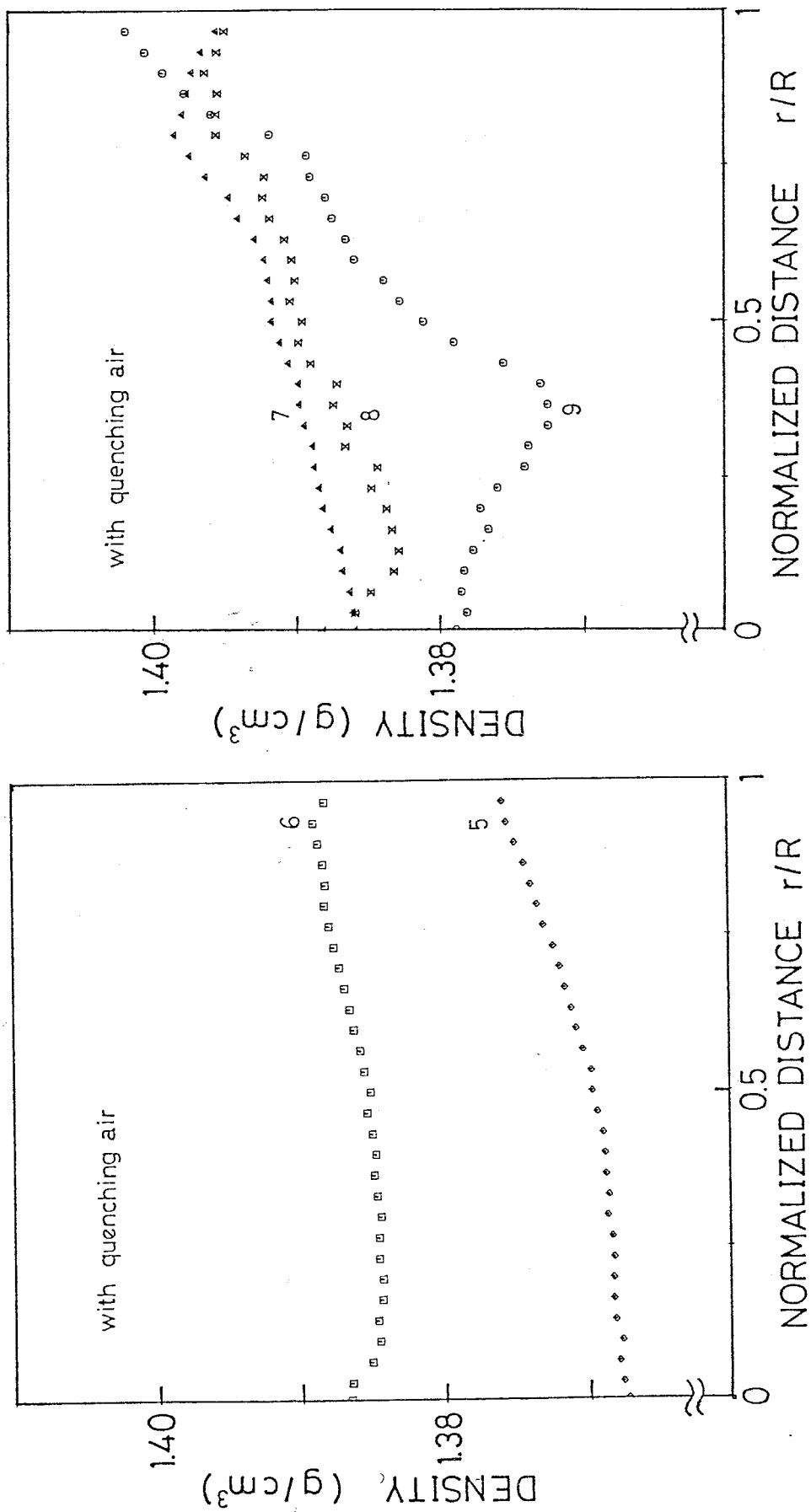


Fig.3.12 Density profiles along fiber diameter for PET fibers spun at various take-up velocities with quenching air. Density is calculated from values of refractive indices ($n_{//}$, $n_{\perp}$) by Lorentz-Lorenz equation.

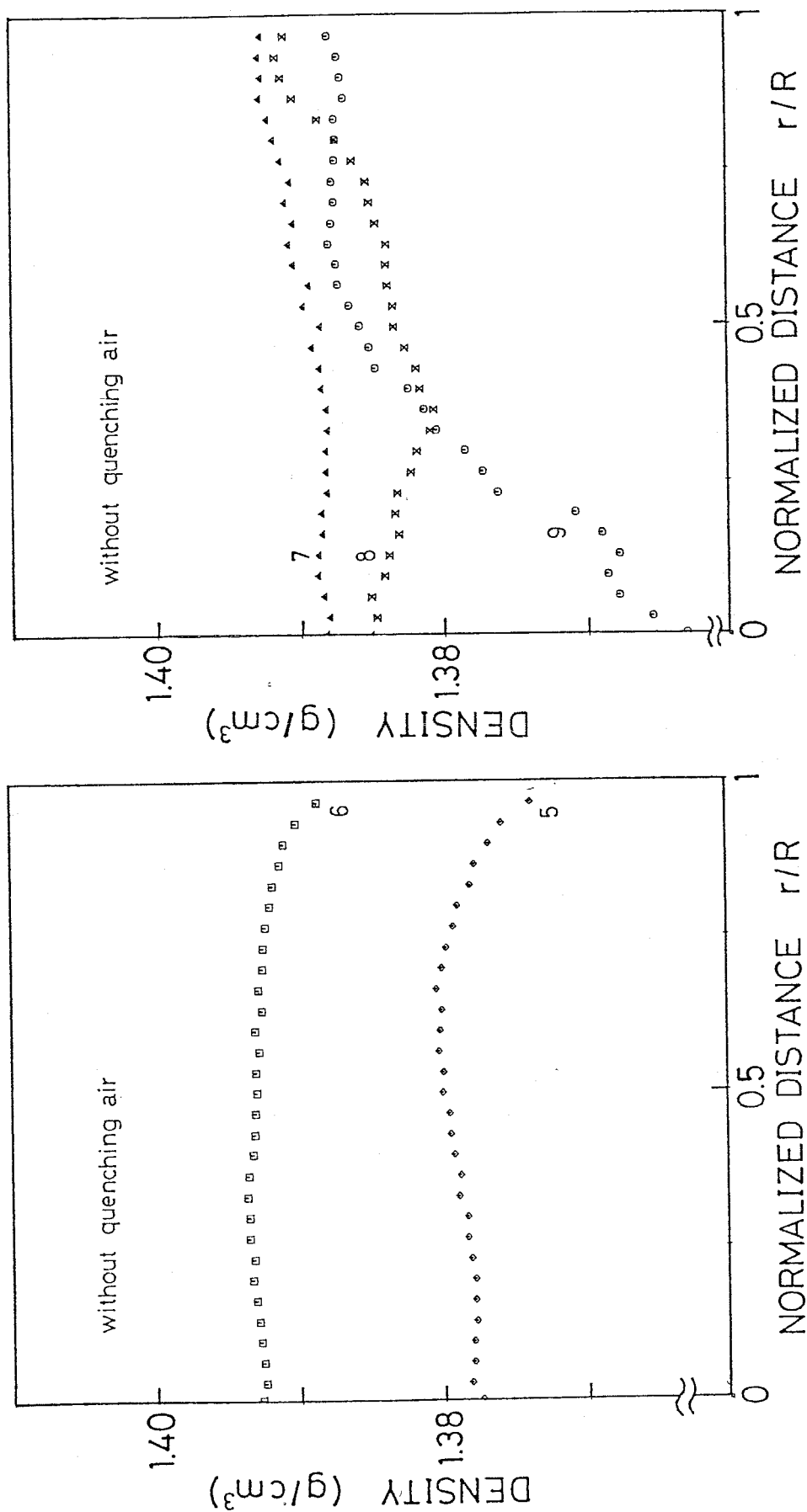


Fig. 3.13 Density profiles along fiber diameter for PET fibers spun at various take-up velocities without quenching air. Density is calculated from values of refractive indices ($n_{//}$, $n_{\perp}$) by Lorentz-Lorenz equation.

値はかなりばらつく。しかし、複屈折分布と同様に繊維外層で高く、内層で低い密度の分布を持つことがわかる。密度の不均一性も、紡糸速度の増加に伴い顕著になり、また冷却風を降くと不均一性は減少するようである。

3. 4 アルカリ処理による不均一構造の分離

3. 4. 1 序説

高速紡糸PET繊維は、その断面半径方向に、かなりの複屈折分布が生じており、また密度分布の存在も推定された。これに対応して、微細構造にも何らかの断面異方性を持つことが予想される。従って、ここでは、試料の内部構造を乱すことなく、外側から逐次、分解反応が進行するといわれている⁴⁷⁾アルカリ処理によりPET繊維を外層から剥皮し、その結晶構造の分布について、X線的検討を試みた。

3. 4. 2 実験方法

5,000, 7,000, 9,000 m/min の各試料を 40°C - 30% 水酸化ナトリウム溶液に浸漬し、アルカリ処理を行った。処理時間は、繊維直径が半分になるのを目安として、4.5 ~ 5.5 時間とした。処理温度は、 T_g 以下の、構造変化の起こる範囲を狙い、水による T_g の低下も考慮して選んだが、比較のため、40°C 水中で、同時間処理した試料も作製した。処理後の試料は、水中で超音波洗浄して分解物を取り除いた。

3. 4. 3 広角X線回折像の変化

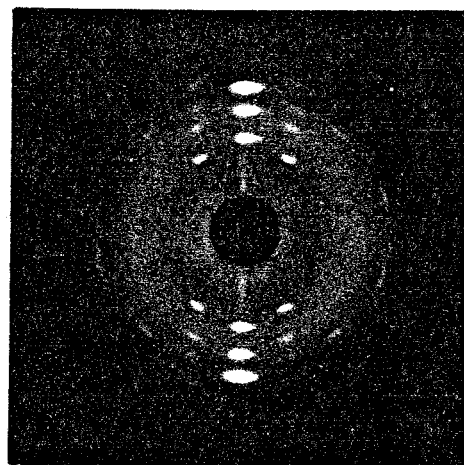
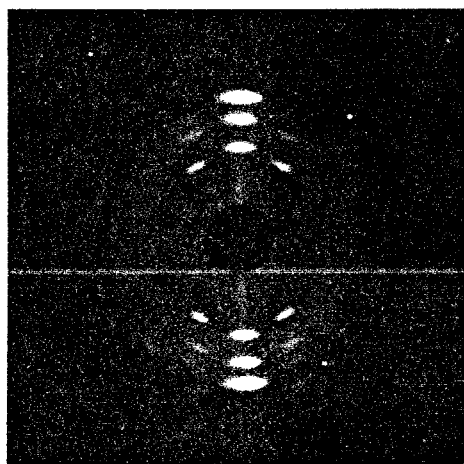
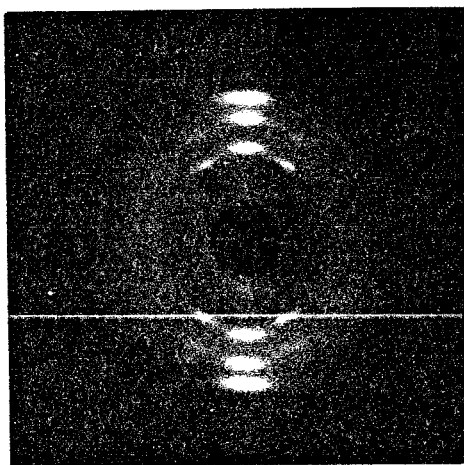
図3.14 に、アルカリ処理による広角X線回折像の変化を示す。

7000 m/min では反射スポットが残っているが、5000, 9000 m/minでは非晶ハローに近い像になり、結晶の反射はごくわずかしみられない。40°Cの水中における処理においても、若干結晶の反射は弱くなり、特にオリジナルの試料で結晶による反射の弱い5000 m/minではかなり薄くなるが、7000, 9000 m/minでは、反射スポットは明瞭に残る。この結果から、断面内の結晶の分布について、次のように考えられる。5000 m/minの試料では、この実験からはあまり明確ではないが、若干の分布が予想される。図3.5からみると複屈折の分布はかなり小さいが、X線的にみると5000 m/minあたりが配向結晶の現われる下限の速度なので、微小な配向度の分布でも、結晶反射のスポットが現われるか否かに大きく影響する可能性がある。7000 m/minでは、繊維の内外層とも十分に発達した結晶が存在することになる。複屈折の分布は $\delta(n)$ が 20×10^{-3} 程度で、かなり著しいが、全体的にその絶対値が高く内層でも 100×10^{-3} ぐらいのため、十分に配向結晶化が進行しているためであろう。9000 m/minでは外層のみに結晶が集中し内層には殆んどみられない。図3.5との対応をみると内層の複屈折は 60×10^{-3} でかなり低く、結晶が存在しないことに矛盾はない。以上の結果から、高速紡糸PET繊維において、基本的に複屈折の分布と対応した結晶性の分布が繊維断面内に存在すると考えられる。

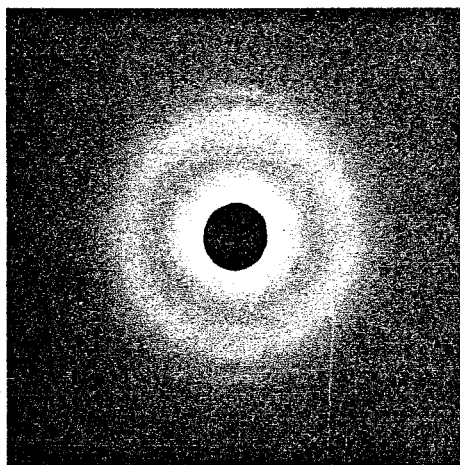
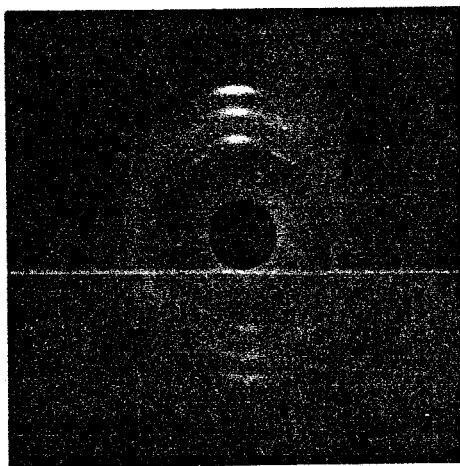
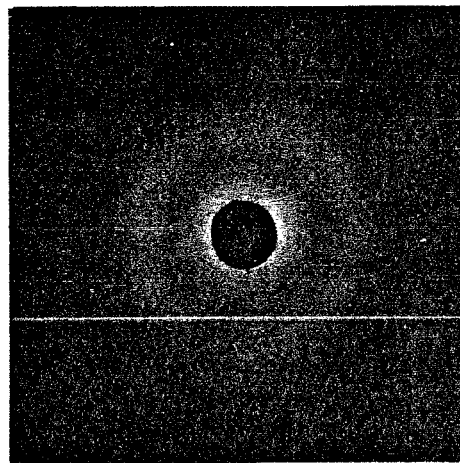
3.4.4 小角X線回折像の変化

アルカリ処理後は、中心付近にデラフューズ散乱がかなり現われ、パターンは不明瞭になる。この変化を図3.15に示す。5000 m/minでは、X字型の4点像は非常に薄くなり、この反射に対応する微結晶構造が、外層に多く存在することがわかる。これは広角の回折像とも対応する

ORIGINAL



ALKALI-TREATMENT



5000 m/min

7000 m/min

9000 m/min

Fig.3.14 Wide-angle X-ray diffraction patterns of as-spun fibers and alkali-treated fibers.

ものである。7000 m/minではX字型の反射は消失し、またボイド散乱である赤道上的のストリークと子午線上の反射は残っているようである。

9000 m/minは、特に中心付近のディフューズ散乱が強く、子午線方向の反射は明瞭ではない。赤道方向のボイド散乱は明らかに存在する。以上のような繊維断面内の微細構造の分布に関する知見が得られた。

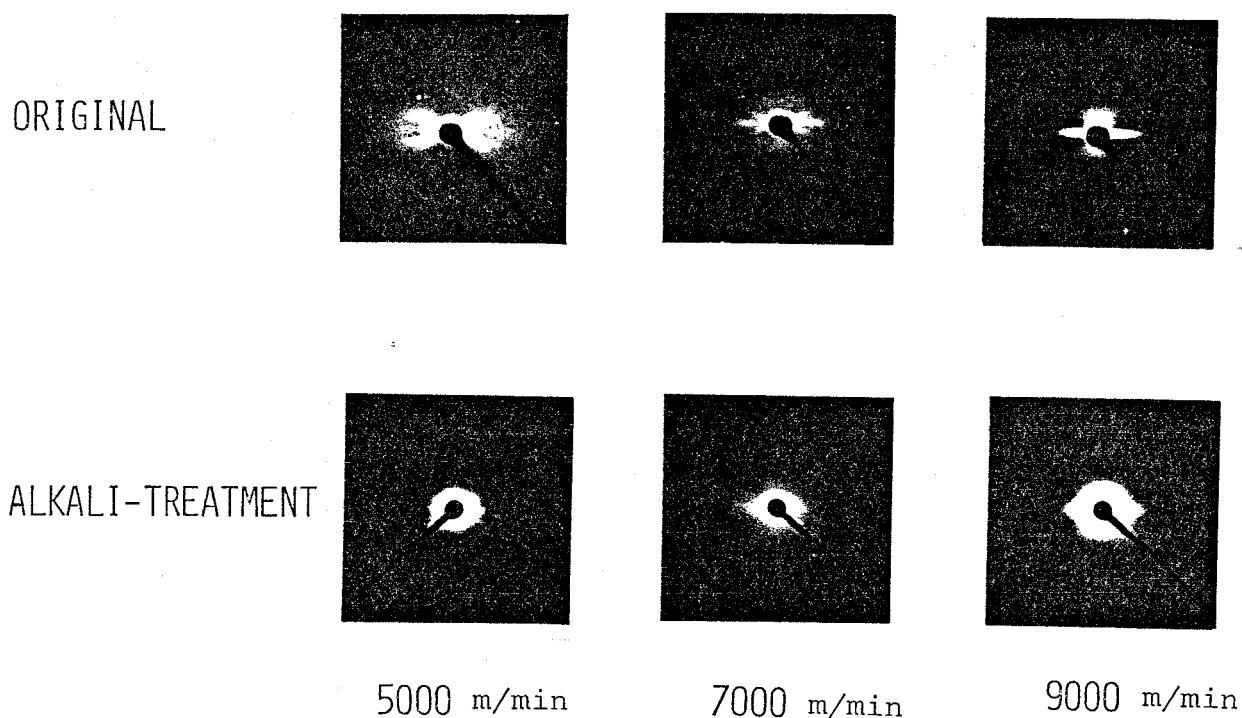


Fig.3.15 Small-angle X-ray diffraction patterns of as-spun fibers and alkali-treated fibers.

3.5 結 言

PET を 5000 m/min 以上の高速で紡糸すると、繊維断面内の構造に不均一性が現われてくる。本章では、この断面不均一構造を、主に干渉顕微鏡を使って解析し、次のような知見を得た。

1. 繊維断面内の複屈折分布は高速で紡糸するほど激しく、9000 m/min での内外層の差は 55×10^{-3} 程度に達し、この時繊維中心部の複屈折は 4000 ~ 5000 m/min の値に対応する低い値となる。

2. 繊維断面内の不均一性は、冷却速度を絶つことにより、いくらか減少する。

3. ポリエステルエーテル、ナイロン 66 についても、繊維断面内の複屈折分布を測定し、PET と同様な不均一構造を持つことを確認した。従って、この不均一性は高速紡糸で発現する一般的な構造だと考えられる。

4. 干渉顕微鏡で測定した繊維軸に平行、垂直両方向の屈折率分布から、計算により密度分布を推定した結果、複屈折分布と同様に、密度にも繊維断面内の不均一性が予想された。

5. アルカリ処理により繊維を外層から剥皮して X 線的に検討した結果、9000 m/min では外層に結晶が集中し、内層は非晶性に近いこと。また 5000 m/min の X 字型小角回折パターンに対応する構造は、外層に多く存在するという知見が得られた。

第4章 高速紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維の 構造と物性

4.1 緒言

高分子物質の諸性質を決定する因子としては、化学構造も重要であるが、分子の凝集状態の影響も非常に大きい。すなわち、結晶相、非晶相、また配向中間相の量、形態、配向性、さらにタイ分子鎖の量などが材料の性質を、大きく左右する。そして、分子鎖の凝集状態(高次構造)は、材料の成形、加工条件と密接な関係があり、これの自由な制御が可能になれば、高分子材料に要求されている多くの特性が実現され、その有用性は、飛躍的に増大する。巨視的に幾何学的な異方性を持つ繊維材料は、多くの場合、高分子物質の成形加工により得られるが、この形態的特徴を生かす上で要求される性能は、力学的特性、熱安定性、高染色性など、多岐にわたり、これらの多くは、結晶相、非晶相の共存などの高分子物質としての特質を十分に利用することにより、はじめて達成される。

高速紡糸過程という 従来とは異なった、特殊な加工条件で形成される繊維について、第2章では、その微細構造を調べ、第3章では、繊維断面内での構造の分布というマクロな見地からの検討を行った。本章では、これらの結果との対応をみながら、繊維の性能に直接関りのある、いくつかの物性について検討した。また、巻取繊維の構造に関し、さらに詳細な情報を得ることと、巻取繊維の性能の向上の可能性を探ることを目的として、熱処理による検討も行った。

4. 2 カ学的性質

4. 2. 1 引張試験

東洋測器社製テンシロン UTM-4L を用い、繊維の応力-歪み曲線を得ると同時に、Zimmer 社製外径測定器 Model 460 A/2 により、歪みに対する直径変化を連続的に測定した。直径測定用の装置の都合から、試料長は 50 mm とし、伸長速度は 50 mm/min (100 %/min) とした。

4. 2. 2 結果と考察

図4.1 に、PET 高速紡糸繊維の応力-歪み曲線を示す。図中の数字は紡糸速度 (km/min) である。図4.2 は 1000, 3000, 5000, 7000, 9000 m/min と延伸熱処理繊維について、直径と応力の歪みに対する変化を示したものである。図中の実線は各測定値、破線は各歪みでの直径と応力から求めた真の応力を示す。また、一点鎖線は、各々直径一定、体積一定を仮定した、歪みの関数としての直径である。

全般的にみると、すべての速度域で伸度は単調に減少するのに対し、破断強度は、6000 ~ 7000 m/min あたりで最大値をとる。応力-歪み曲線の形状をみると、1000 ~ 4000 m/min に明瞭な定荷重領域（自然延伸領域）がみられる。この速度では、直径変化の測定からも、図4.2 の 1000, 3000 m/min にみられるように、明瞭にネッキング挙動を捕えることができた。この場合、まず一次降伏点までに直径は、やや減少する。自然延伸領域では、ネック部で大きな直径変化があるが、ネッキング前の部分の直径はほとんど変化せず、一方、ネッキング後の領域は微小な直径の減少を示す。ネッキング領域が試料全体に拡がり、応力が

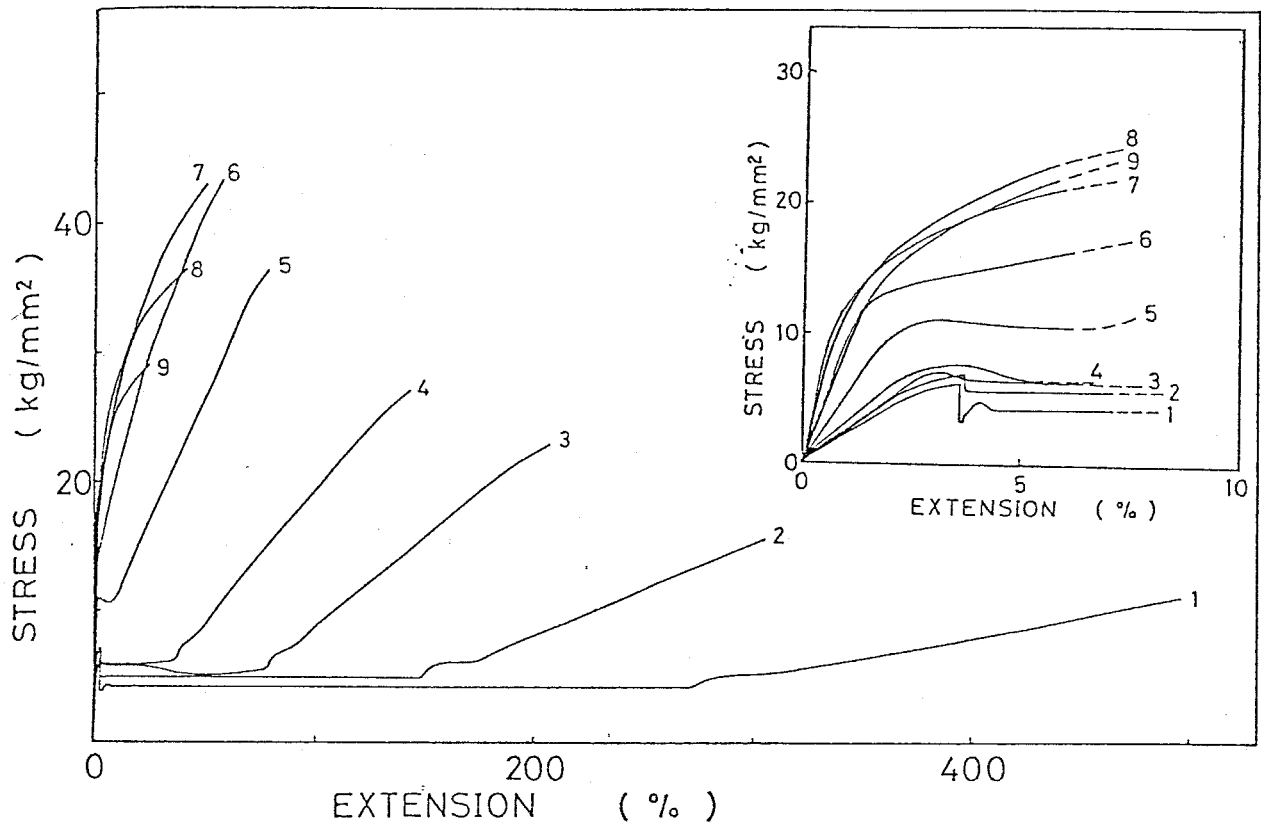


Fig.4.1 Stress-strain curves for PET filaments obtained at various take-up velocities (km/min).

増加しはじめる点から、直径の減少も顕著になる。このように、1000～4000 m/minでは、繊維は未延伸糸的な挙動をとるか、高速になるほど自然延伸領域は短くなり、降伏応力、ネッキング応力とも増加する。また一次降伏点での挙動が、1000, 2000 m/minと、3000, 4000 m/minでやや異なり、前者は降伏後、応力が急激に減少し鋭い山を持つのに対し、後者はなだらかに減少し、ゆるやかな山を持つ。このあたりの挙動には、配向中間相の増加の影響が現われているものと思われる。

5000 m/minから自然延伸領域がなくなる。また直径変化では5000 m/minからネッキングは確認できなくなり、糸の直径は連続的に減少し、

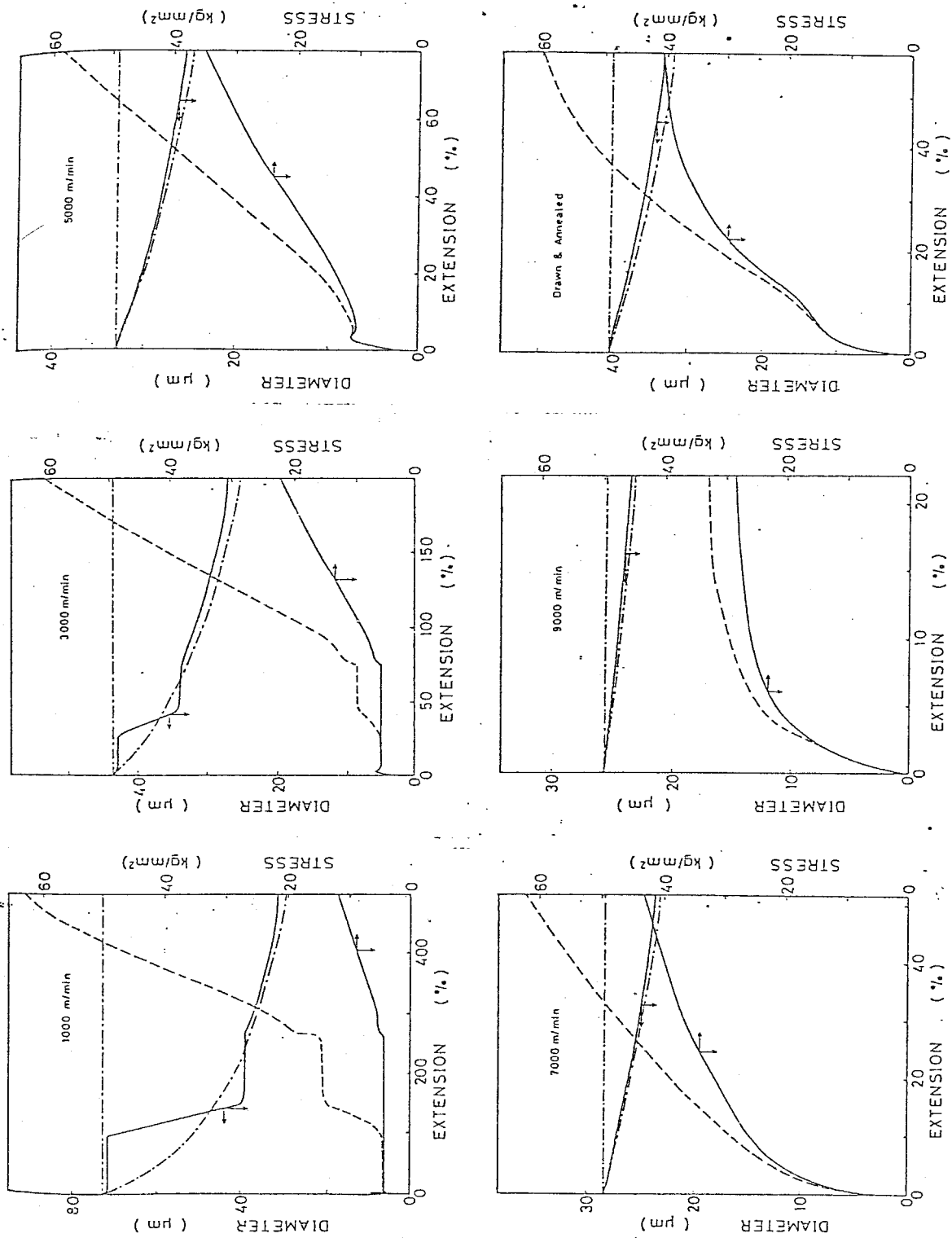


Fig.4.2 Stress-strain curves and diameter-strain curves for PET filaments. (—) refer to nominal stress and diameter, (---) to true stress, (---) to diameter change assuming that filament diameter or filament volume is constant.

挙動は延伸系的なものになる。これらの試料については、直径が延伸に伴い減少することは確認できたが、応力曲線の降伏点や傾きの変化と直径変化の関連などについては、この測定の精度では見出すことはできなかった。

7000 m/min から強度は減少しはじめるが、特に 8000, 9000 m/min では降伏点が不明瞭になり、また破断前の高伸度のところで応力増加が鈍くなる。この現象は、3章で述べた繊維断面の構造の不均一性の影響による複合材的な挙動によるものと解釈できる。すなわち、構造が不均一な場合、降伏点に達する伸度が各部分で異なるため明瞭な降伏挙動を示さなくなる。またX線的に示された多量のボイドの存在も、高伸度のところでの応力増加の鈍化に何らかの関係が存在するかもしれない。さらに、9000 m/min あたりでは内層の構造は 4000 m/min 程度の紡糸速度のものに対応し、自然延伸領域を持つ可能性がある。この場合も同様な高伸度側での応力挙動に結びつくであろう。ちなみに 9000 m/min の破断伸度は 4000 m/min の自然延伸領域より低い値である。

図4.3 に、初期ヤング率と破断伸度の紡糸速度に対する変化を示す。初期ヤング率は 1000 ~ 7000 m/min まで S 字型のカーブを描いて増加し、特に 4000 ~ 6000 m/min にかけての増加が著しい。7000 m/min でとる最大値は 930 kg/mm^2 (約 75 g/d) であり、通常の紡糸延伸系の値 $1100 \sim 2000 \text{ kg/mm}^2$ (90 ~ 160 g/d) に比べやや低い。破断伸度は紡糸速度とともに単調に減少し、初期ヤング率の最大値をとる 7000 m/min での値は 52%, 最小の 9000 m/min で 22% 程度であった。これに対し、市販の紡糸延伸系の値は 20 ~ 32% であり、高速紡糸繊維は伸度がやや大きい。

図4.4 は、破断強度、降伏応力、ネッキング応力を、紡糸速度に対し

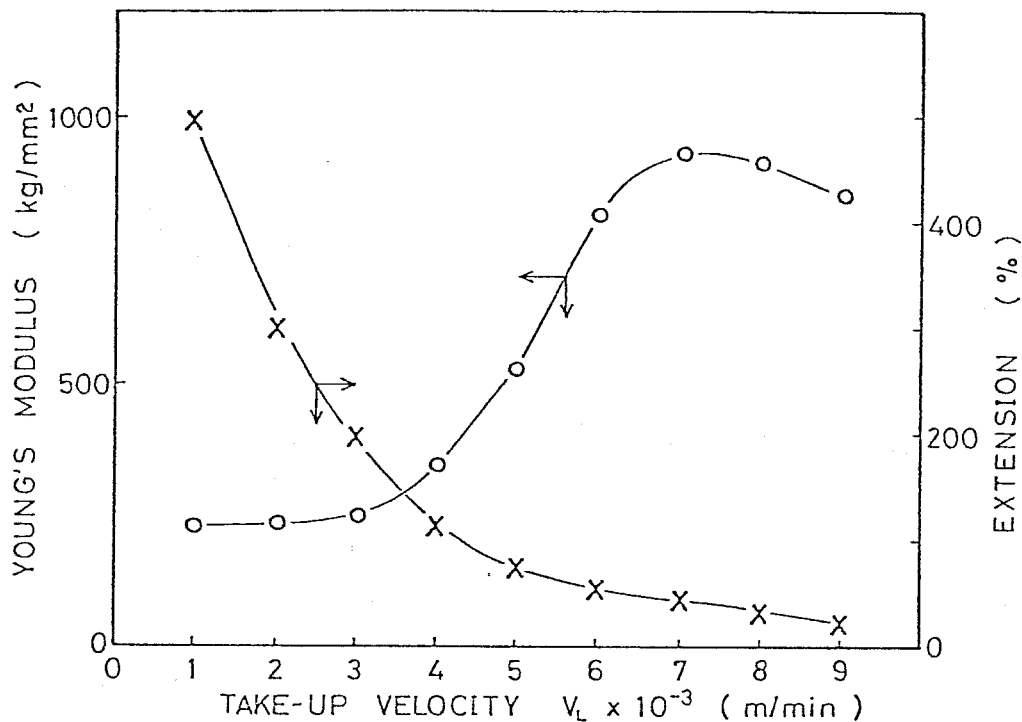


Fig.4.3 Plots of initial Young's modulus and extension at break versus take-up velocity for PET fibers.

てプロットしたものである。破断強度は 1000 ~ 6000 m/min まで、ほぼ直線状に増加し、6000 ~ 7000 m/min で最大値をとった後、7000 ~ 9000 m/min にかけて大幅に減少する。9000 m/min の破断強度は、4000 m/min の値に近い。また 6000 m/min での最大値は約 44 kg/mm² (3.5 g/d) で、紡糸延伸率の 53 ~ 75 kg/mm² (4.3 ~ 6.0 g/d) と比較すると、やはり、若干低めである。降伏応力は 1000 ~ 7000 m/min に向け、S 字型のカーブを描いて増加する。8000、9000 m/min については、先に述べたように降伏点は不明瞭になり、測定できなかった。ネッキング応力は、紡糸速度に対し、単調に増加する。

図 4.5 は、引張試験における破断時の直径と応力から求めた真の強度である。真の強度は、1000 ~ 4000 m/min にかけて減少した後、4000 ~

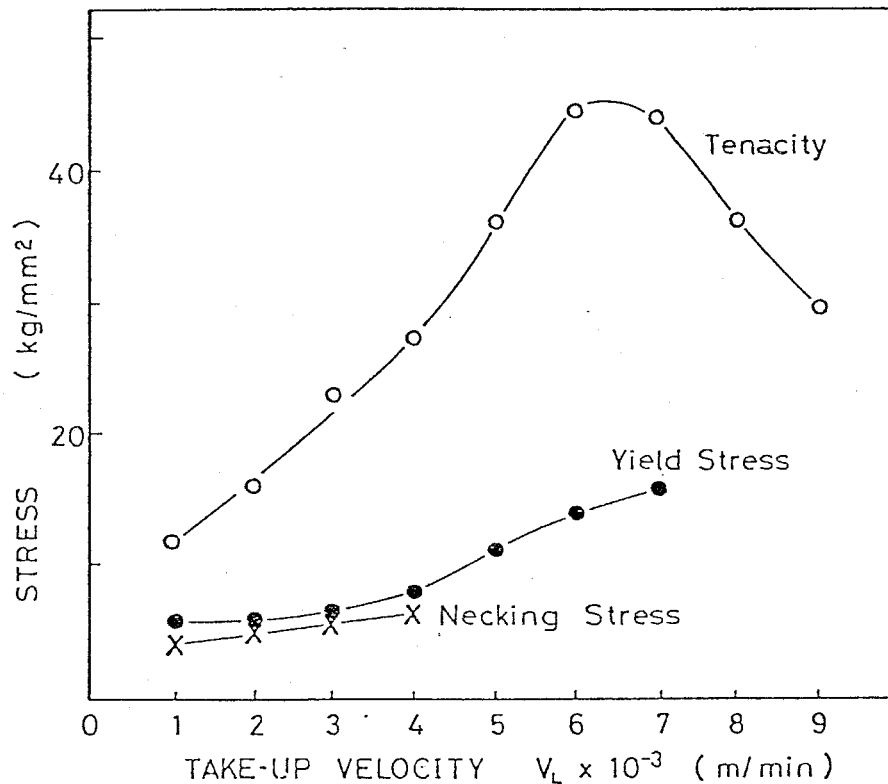


Fig.4.4 Take-up velocity dependence of tenacity, yield stress and necking stress for PET fibers.

6000 m/min にかけて増加し飽和した後、7000 ~ 9000 m/min で急激に減少する。Perez⁴⁸⁾ も高速紡糸 PET 繊維について同様なプロットをしており、その結果は本研究と傾向的には一致している。この真の強度の紡糸速度依存性に対して、次のような解釈が考えられる。1000 ~ 4000 m/min では破断伸度は大きく、また紡糸速度の増加とともに減少することから、配向中間相の増加が繊維の延伸を妨げ、破断直前での繊維の配向を悪くしているため真の破断応力も低下する。このように破断伸度の大きい繊維では、原繊維の構造は破断応力と直接は対応しない。これに対し、5000 m/min 以上では破断伸度は 80% 以下と小さく、真の破断応力は原繊維の構造と対応するようになる。7000 m/min 以上になると断面不均一性とボイドの影響が顕著になり、破断応力は減少す

る。6000 m/min で極大値をとるのは、この紡糸速度で断面不均一性が少なく、また高度に配向結晶化した繊維構造が形成され、微結晶の存在がくさび効果として働くためであると考えられる。

図4.6 は、引張試験における試料体積の変化を、伸長前の体積に対する破断時の体積の比で表わしたものである。体積変化は高速になるほど小さくなり、伸度と同様の傾向を示す。また図4.6には同時に伸長前の繊維の密度を用いて計算した破断時の密度も示した。破断時の密度は紡糸速度の増加に伴い、4000 ~ 5000 m/min を境に立ち上がるS字型の曲線を描いて増加し、7000 m/min 以上では、ほぼ一定値になる。

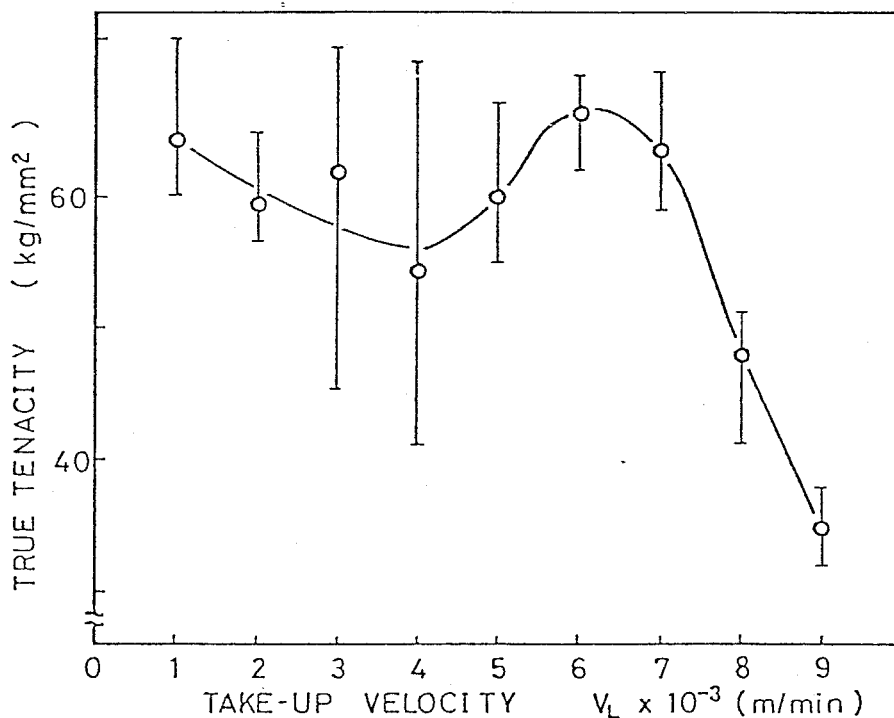


Fig.4.5 Take-up velocity dependence of true tenacity for PET fibers.

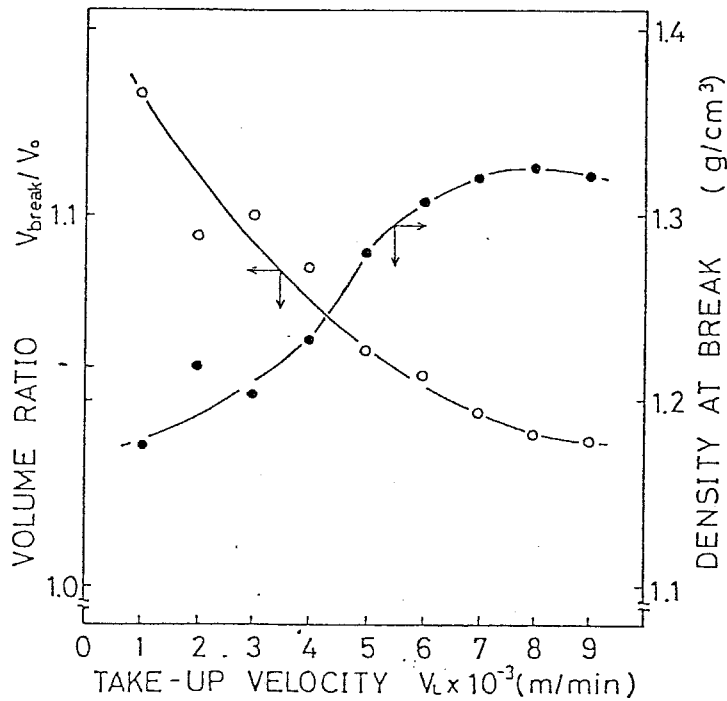


Fig.4.6 Plots of the ratio of the filament volume at break to the initial filament volume and density at break versus take-up velocity for PET fibers.

4. 3 複屈折と密度

4. 3. 1 実験方法

(a) 複屈折

干渉顕微鏡により、繊維軸に平行方向と垂直方向の屈折率 ($n_{\parallel}$, $n_{\perp}$) を、繊維の直径を透過する光から求め、複屈折 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ とした。〔3.2.1 (b) 参照〕これは従来行われている偏光顕微鏡による測定と本質的に同じ値が得られるものである。

(b) 密度

n-ヘプタン-四塩化炭素系密度勾配管により、25℃で密度の測定を行った。試料は減圧下で脱泡した後投入し、24時間後に測定を行った。また次式により重量分率結晶化度 (X_c) を求めた。

$$X_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \frac{\rho_c}{\rho} \quad \text{--- (4.1)}$$

ここで、非晶密度 $\rho_a = 1.335 \text{ g/cm}^3$ とした。完全結晶密度 ρ_c は、2章で求めた 7000 m/min の値 1.494 g/cm^3 を用いたが、別に各紡糸速度について各々の実測結晶密度を使った計算も行った。

4.3.2 結果と考察

図4.7は、干渉顕微鏡により求めた、繊維軸に平行、垂直両方向の屈折率 ($n_{||}$, $n_{\perp}$) および、この屈折率の差から求めた複屈折 (Δn) の値を紡糸速度に対してプロットしたものである。 $n_{||}$, Δn は 7000 m/min までS字型の曲線を描いて単調に増加し、特に 3000 ~ 6000 m/min の範囲で増加が著しい。この範囲では巻取速度の高速化が高配向につながっている。

図4.8は、密度を紡糸速度に対してプロットしたものである。1000 ~ 3000 m/min までは、ごくわずかな増加しかみられないが、4000 m/min あたりから急激に上昇する。図4.9に密度と複屈折の関係を示す。複屈折が約 60×10^{-3} 以下までは密度の増加はわずかであるが、この値を越えると密度は直線的に著しく上昇し、配向に伴う結晶化が急激に進行することを示す。この直線は $\Delta n = 1.250 \rho - 1.617$ と近似できる。ここで完全結晶密度 $\rho_c = 1.494 \text{ g/cm}^3$ とおくと複屈折は 251×10^{-3} になり、

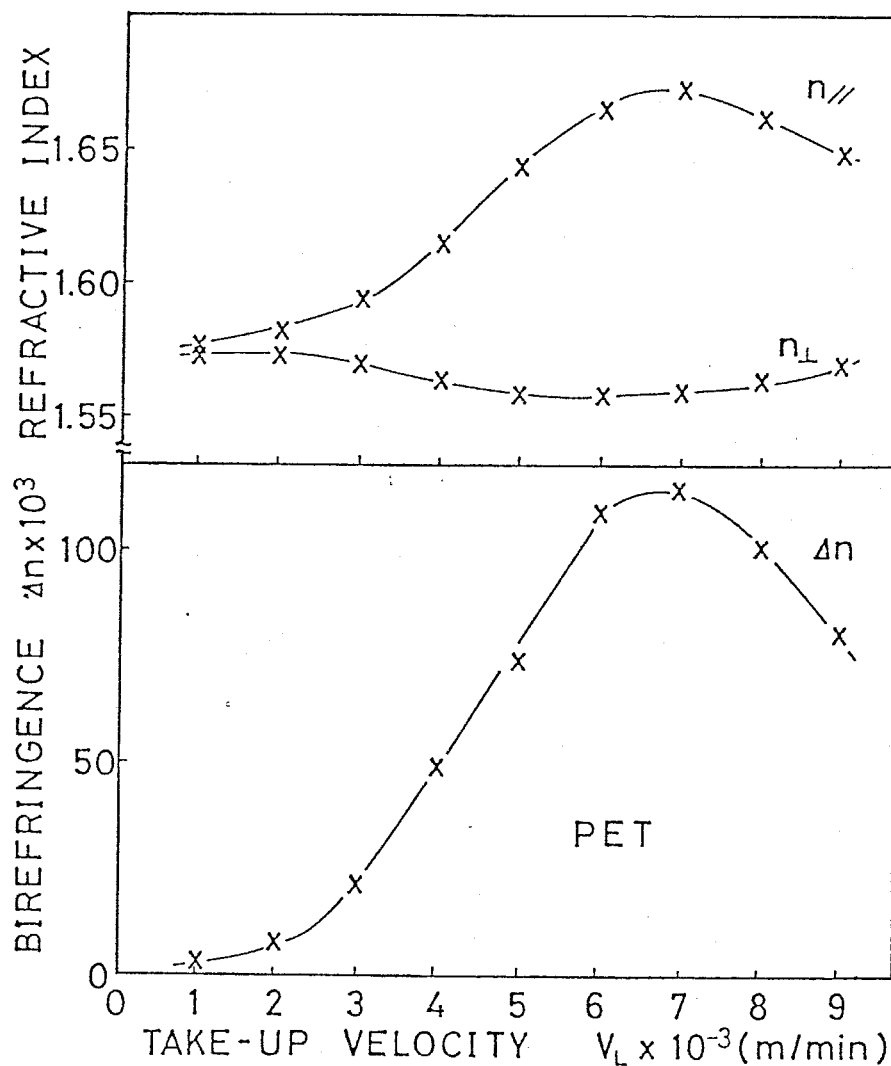


Fig.4.7 Take-up velocity dependence of refractive index parallel to the fiber axis ($n_{//}$), perpendicular to the fiber axis ($n_{\perp}$) and birefringence (Δn) of PET fibers. $n_{//}$ and $n_{\perp}$ are measured by an interference microscope and Δn is calculated from the equation $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$.

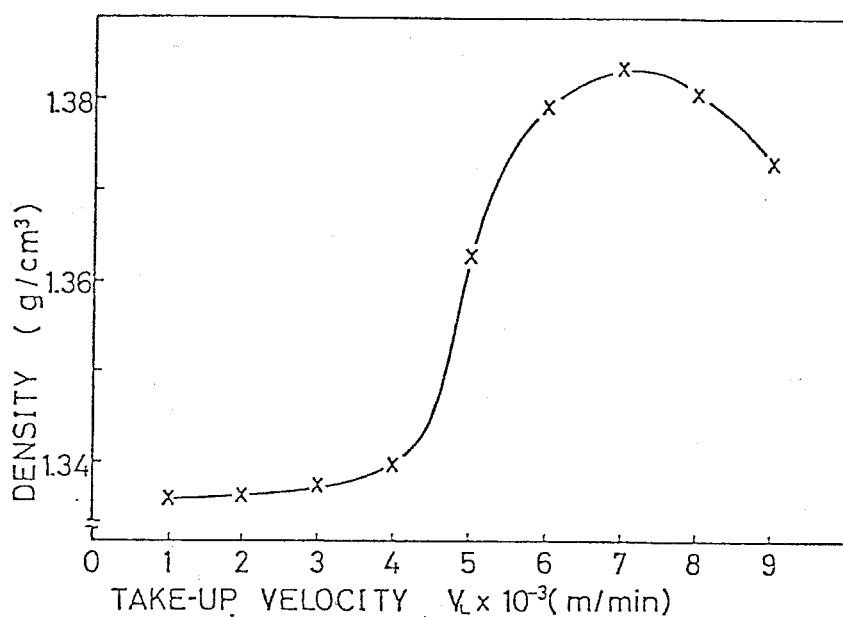


Fig:4.8 Take-up velocity dependence of density for PET fibers.

極限複屈折の理論計算値と比較的よい一致を示す。この事は、この種の配向結晶化領域において繊維の配向の増加はそのまま結晶化度の増加と結び付いていることを示し、興味深い。7000 m/min 以上の紡糸速度では密度、複屈折とも減少するが、図4.9 で示すようにその減少にも相関がある。ボイドの発生を考慮するとこれは密度を減少させ、さらに Δn の減少にも関係すると考えられる。

以上のように PET の高速紡糸においては、三つの領域に分けられ、4000 m/min 以下の繊維は低結晶性低配向系であり、4000 ~ 7000 m/min では高結晶性高配向系となり、7000 m/min 以上の繊維はボイドが含まれるようになり、結晶性・配向性とも低下する。

ところで、3章ですでに述べたように複屈折は断面内で分布を持つ。一方密度にも複屈折と同様な分布の存在が予想されている。これらの分

布に対し、密度の測定では体積平均値が得られるが、一般に測定される複屈折の値は直径を通る光路での平均値で、内層の寄与が重く見積もられる。従って図4.9の複屈折の値には、次式で表わす複屈折分布から求めた体積平均値を用いた。

$$\Delta n = \frac{\sum_i \Delta n_i \cdot dV_i}{V} \quad \text{--- (4.2)}$$

ここで dV_i は複屈折 Δn_i の部分の体積、 V は全体の体積である。
例えば不均一性の最も著しい 9000 m/min について、直径を通る光路での平均値に比べ、体積平均値は 12×10^{-3} 程度高い。

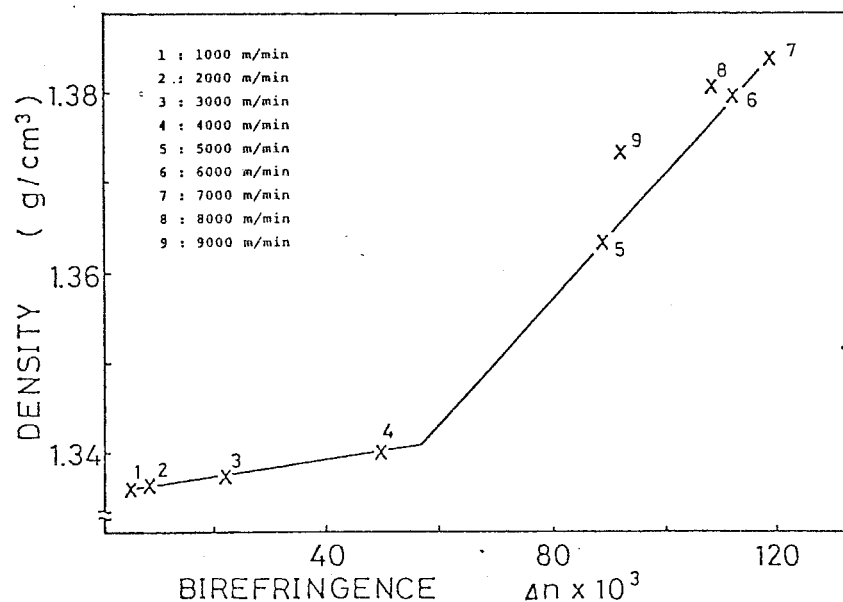


Fig.4.9 Plots of density versus birefringence of PET fibers.

結晶相と非晶相の二相モデルを考えると、複屈折の加減性に関し、次式が成り立つ。

$$\Delta n = \Delta n_c X_c + \Delta n_a (1 - X_c) + \Delta n_{form} \quad \text{--- (4.3)}$$

ここで Δn_c , Δn_a , Δn は、各々、結晶相、非晶相、全体の複屈折。
 X_c は結晶化度である。 Δn_{form} は形態複屈折で、ここでは無視する。^(注1)

(4.3) 式に X 線から求めた結晶化度と結晶配向因子、複屈折の測定値を代入すると、次式により結晶相の複屈折と非晶相の複屈折が分離評価できる。^(例えば 49)

$$\Delta n_c = f_c \cdot \Delta n_c^* \quad \text{--- (4.4)}$$

$$\Delta n_a = \frac{\Delta n - \Delta n_c X_c}{1 - X_c}$$

ここで f_c は結晶配向因子である。また Δn_c^* は結晶相の極限複屈折で、 2.64×10^{-3} を用いた。^(注2)

この結果を図 4.10 に示す。結晶相の複屈折は結晶配向因子と比例関係にあり、その値は飽和値に近く大きな変化は示さないが、5000 m/min

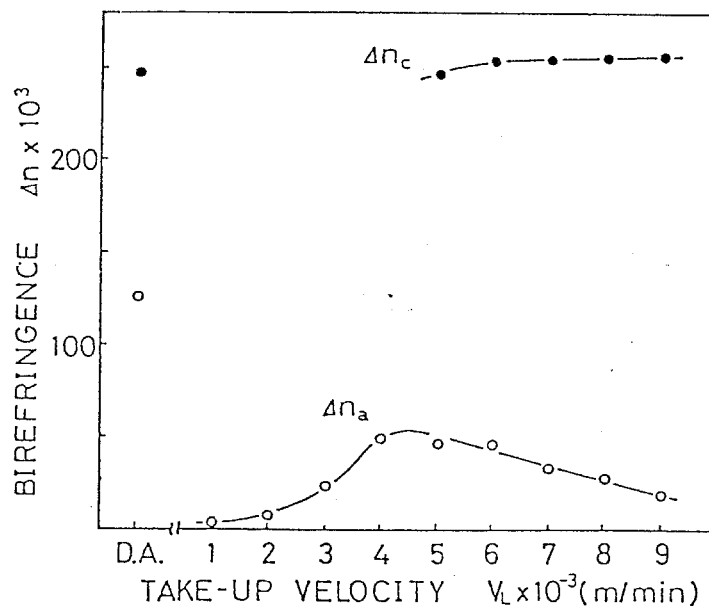


Fig.4.10 Take-up velocity dependence of birefringence for crystalline region (Δn_c) and amorphous region (Δn_a). Δn_c and Δn_a are calculated from the data of overall birefringence (Δn), crystallinity (X_c) and crystalline orientation factor (f_c).

から高速化に伴いわずかに増加する。これに対し非晶相の複屈折は 4000 m/min をピークにして、その後減少する傾向を示す。延伸熱処理繊維は複屈折の値がかなり高いが、これは非晶相の複屈折が 125×10^{-3} で、高速紡糸繊維の $20 \sim 40 \times 10^{-3}$ に比べ、高い値をとっているためである。このように結晶配向が高く、非晶配向が低いことが高速紡糸 PET 繊維の一つの大きな特徴であり、高速になるほどその傾向は著しい。力学的性質における初期ヤング率が低いのも、この点に起因するものであるう。

(注 1) 一般的には、形態複屈折の影響は小さい。しかし、 $8000, 9000 \text{ m/min}$ の試料のようにボイドが多く含まれる場合、かなり大きな値をとる可能性がある。例えば、光の波長以下の太さをもつボイドが、波長以下の距離を隔てて配列する時、Wiener^{50), 51)} の式から計算すると、ボイドの体積分率が 5% で、形態複屈折が 10×10^{-3} 程度になるが、ここでは定量が困難なため、一応無視する。

(注 2) ⁴²⁾ 池田の分極率の計算結果から、c 軸と垂直方向の平均の分極率を求め、この値から $n_{\perp}$ を算出して極限複屈折を求めた。

4. 4 染色による検討

4. 4. 1 染色法

染料は、C. I. Disperse Red 15 (1-amino 4-hydroxyanthraquinone) を用い、染色温度は 80°C とした。染浴は酒井⁵²⁾の方法になら、飽和溶液に過剰の染料を加え飽和状態を保つようにした。試料の断面観察は、繊維をエポキシ樹脂に包埋し、レザークナイフで薄片を切り出した。時間 t

の平方根と染料の浸透距離 r のプロットの傾きから、染料浸透係数 P を次式より求めた。⁵³⁾

$$P = \frac{r^2}{2t} \quad \text{--- (4.5)}$$

4.4.2 染色速度

図4.11 に染色速度のグラフを示す。実験の精度が低いため繊維半径方向の染色速度の分布は確認できなかった。測定点が直線にのるとして、その傾きから染料浸透係数を求めた。この結果を表4.1 に示す。5000 と 7000 m/min の差は明確ではないが、9000 m/min は明らかに染色されやすくなっている。これは、おそらくX線で見られた横方向の結晶サイズの増加、ボイドの影響、また低非晶配向と関連する非晶部の低密度と自由体積の増大などの影響によるものである。

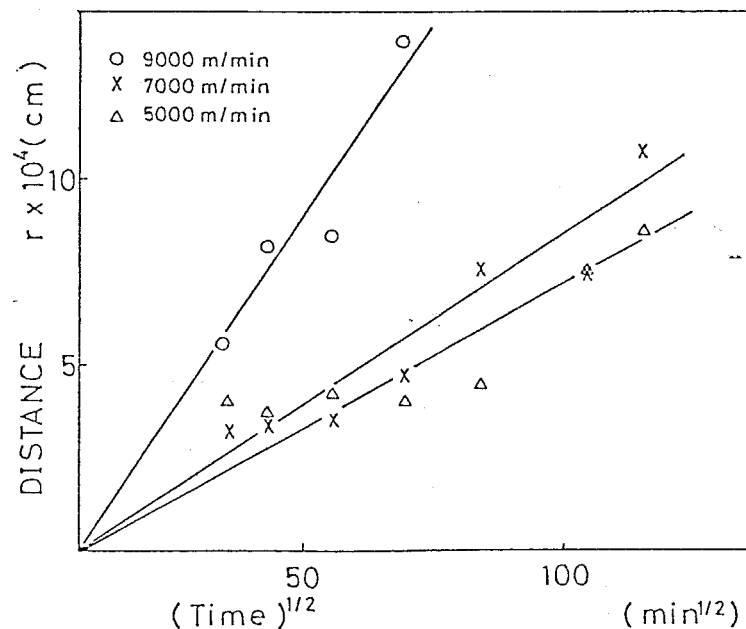


Fig.4.11 · Relation between dye penetration distance and square-root of time.

PETは染色が難しく、従来工業的にはキャリアーを加える、高温高圧をかけるなどの方法により染色速度を向上させている。一方特許などに、高速紡糸PET繊維は染色性が高く、沸水中で、キャリアーを加えることなく、短時間で染色が可能であるという指摘がみられる。⁵⁴⁾ 非晶部分の配向が低い点や、微結晶の横方向のサイズが大きい点を考慮すれば、染色性のかなり高い繊維である可能性も十分考えられるが、今回の実験では、染料浸透係数の値そのものは、5000, 7000 m/min については、他の研究者の値^{52), 53)} とあまり差はなく、また染料の収着量を求めていないため、このような高染色性の傾向はつかめなかった。

Take-up velocity (m/min)	Dye penetration coefficient P	-log P
5,000	2.17×10^{-11}	10.66
7,000	3.12×10^{-11}	10.51
9,000	16.38×10^{-11}	9.79

Table 4.1 Take-up velocity dependence of dye penetration coefficient.

4.5 熱的性質

4.5.1 実験方法

(a) 沸水収縮率

試料を 100℃ の沸水中へ投入し、3分間自由収縮させた後に取り出し、24時間放置後に長さを測定した。収縮前の長さを l_0 、収縮後の

長さを l とすれば、次式により沸水収縮率が求まる。

$$\text{沸水収縮率} = \frac{l_0 - l}{l_0} \times 100 \quad (\%) \quad \text{-----} \quad (4.6)$$

(b) TMA 測定

当研究室試作の TMA (Thermo Mechanical Analysis) 装置により、等速昇温過程中の繊維の収縮挙動を測定した。昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、初期荷重 $5\text{mg}/\text{d}$ 以下で、単繊維について測定した。

(c) DSC 測定

示差走査熱量計分析 (DSC : Differential Scanning Calorimeter) には、Perkin - Elmer II 型を使用し、昇温速度 20°C で測定した。標準物質として インジウム (In , $T_m = 156.6^\circ\text{C}$, 融解熱 $= 6.8\text{cal/g}$) を用いた。また測定された融解熱 ΔH_{obs} (cal/g) と、PET 完全結晶の融解熱 ΔH_f (cal/g) から、次式により結晶化度を求めた。

$$X_{\text{DSC}} = \frac{\Delta H_{\text{obs}}}{\Delta H_f} \quad \text{-----} \quad (4.7)$$

ΔH_f には、 29cal/g ⁵⁵⁾ を用いた。

4.5.2 結果と考察

図4.12 に沸水収縮率の紡糸速度依存性を示す。沸水収縮率は、 $2000 \sim 3000\text{m/min}$ で最大となり、その後急激に減少する。 5000m/min 以上では、値は数パーセントになり、非常に小さく、熱的に安定な繊維になっている。紡糸過程に繊維内に凍結された内部歪みは熱により緩

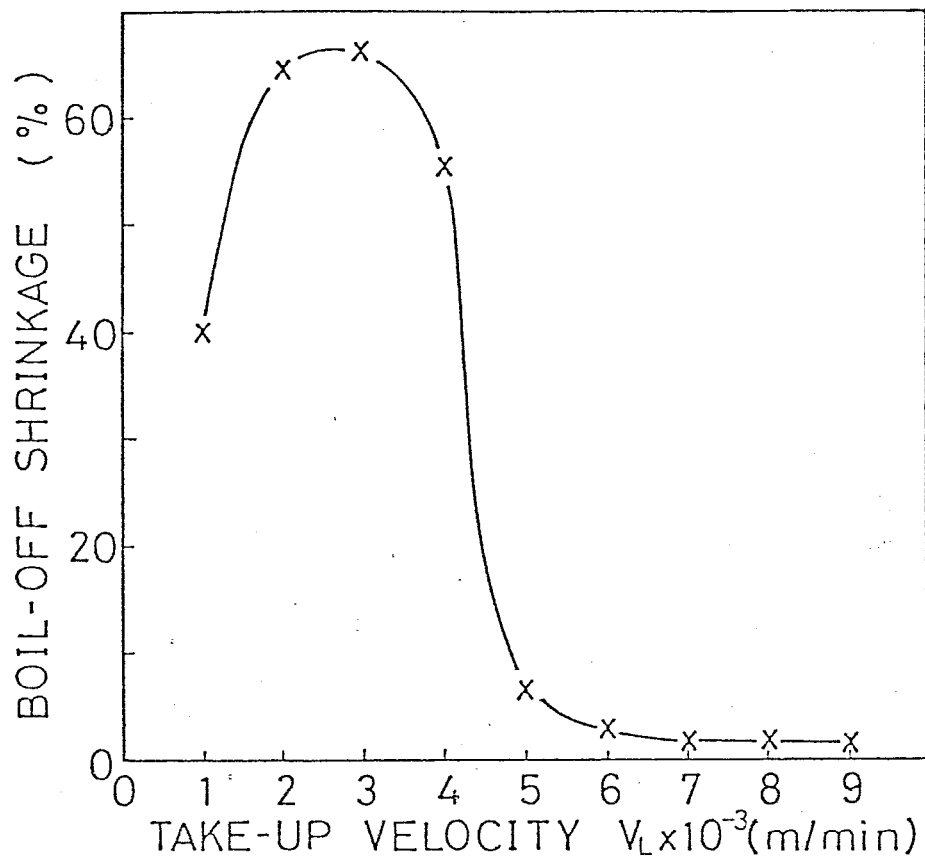


Fig.4.12 Take-up velocity dependence of boil-off shrinkage for PET fibers.

和し、繊維は収縮する。この収縮率は内部歪みが大きいほど高い。さらに繊維の内部構造が発達する、すなわち配向中間相の量や結晶相の量が増加すると、分子鎖の高い凝集度により結節点の効果が現われ、収縮率は低下する。⁵⁶⁾従って、沸水収縮率は紡糸速度の増大による繊維構造の発達に伴い、極大値を持つ曲線になる。

このような熱伸縮はTMA曲線からも調べることができる。図4.13にTMA曲線を示す。1000～2000 m/minでは、 T_g 以上の内部潜在歪みの緩和による収縮を示した後、伸長する。3000～4000 m/min

THERMAL SHRINKAGE AS FUNCTION OF INCREASING TEMPERATURE

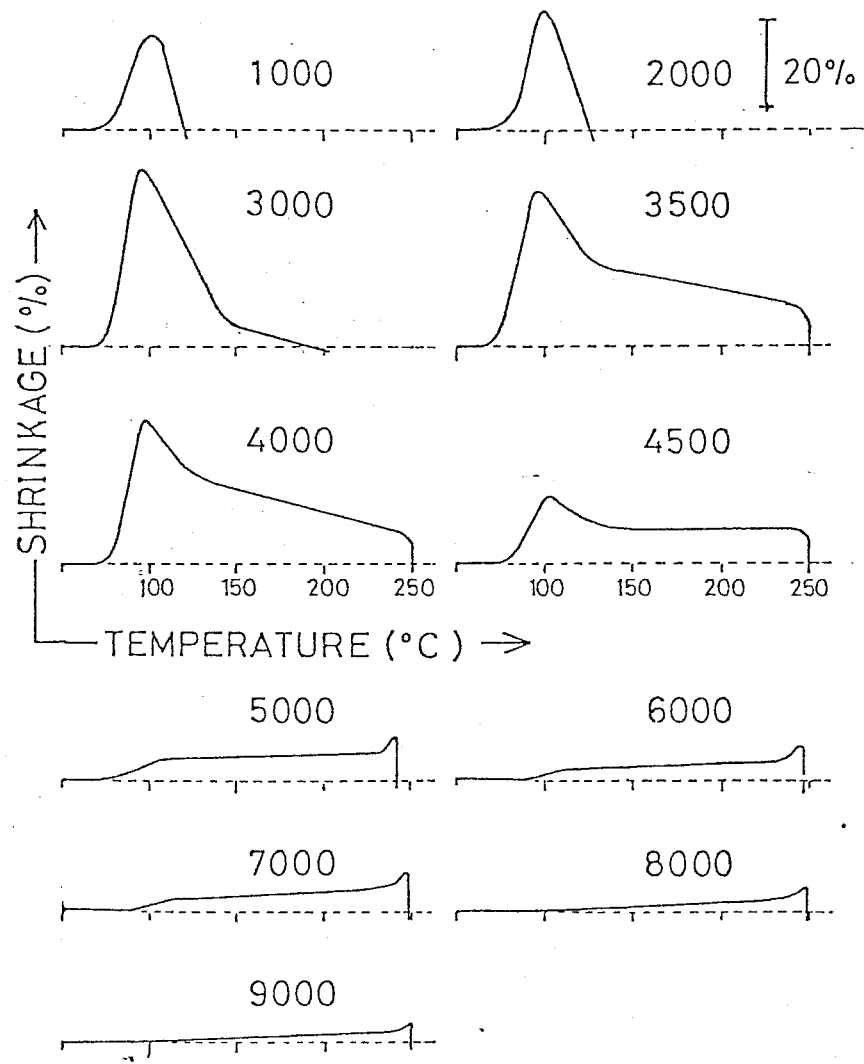


Fig.4.13 Thermal shrinkage for PET filaments obtained at various take-up velocities .

では最大収縮後の伸長の過程で結晶化が起こり始め、伸長が妨げられている。このような性質がPOYの加工性に影響するものと思われる。最大収縮量は沸水収縮と同様に、2000～3000 m/min で最も大きい。

5000 m/min を越えるとTMA曲線の形状は大きく変化し、低温側での収縮のピークを示さなくなる。一方250℃付近に収縮のピークを示すが、これは結晶相の融解により解放された分子の緩和によるものである。この速度域では収縮量も非常に少なく、熱的に安定な繊維になっていることがわかる。

図4.14に、DSC測定による低温結晶化の吸熱ピークと融解の発熱ピークを示す。図4.15は、このピーク的位置から得られた低温結晶化温度と融点を紡糸速度に対してプロットしたものである。低温結晶化のピークは紡糸速度の増加に伴い低温側に移動し、かつブロードになる。5000 m/min 以上ではこのピークは消失する。低温結晶化ピークの低温側への移動に対しては、紡糸速度の増加に伴う配向の増加によるエントロピーの減少が、結晶化を容易にするためだと考えられる。

融点は1000～5000 m/min ではほぼ一定であるのに対し、低温結晶化ピークの消失する5000 m/min を越えると上昇し、8000～9000 m/min にかけて飽和する。融解ピークの形状は、やはり5000 m/min を境にシャープになるが、8000 m/min あたりからピークの低温側が再びブロードになり、9000 m/min では肩が観測される。この肩の位置は5000 m/min までの融点とほぼ対応する。このような肩の存在に対しては、断面不均一性が関係している。すでに述べたように9000 m/min の繊維の内層は配向や密度がかなり低く、4000～5000 m/min の繊維に対応する構造を持っている。融解ピークの肩は、このような構造を反映するものである。

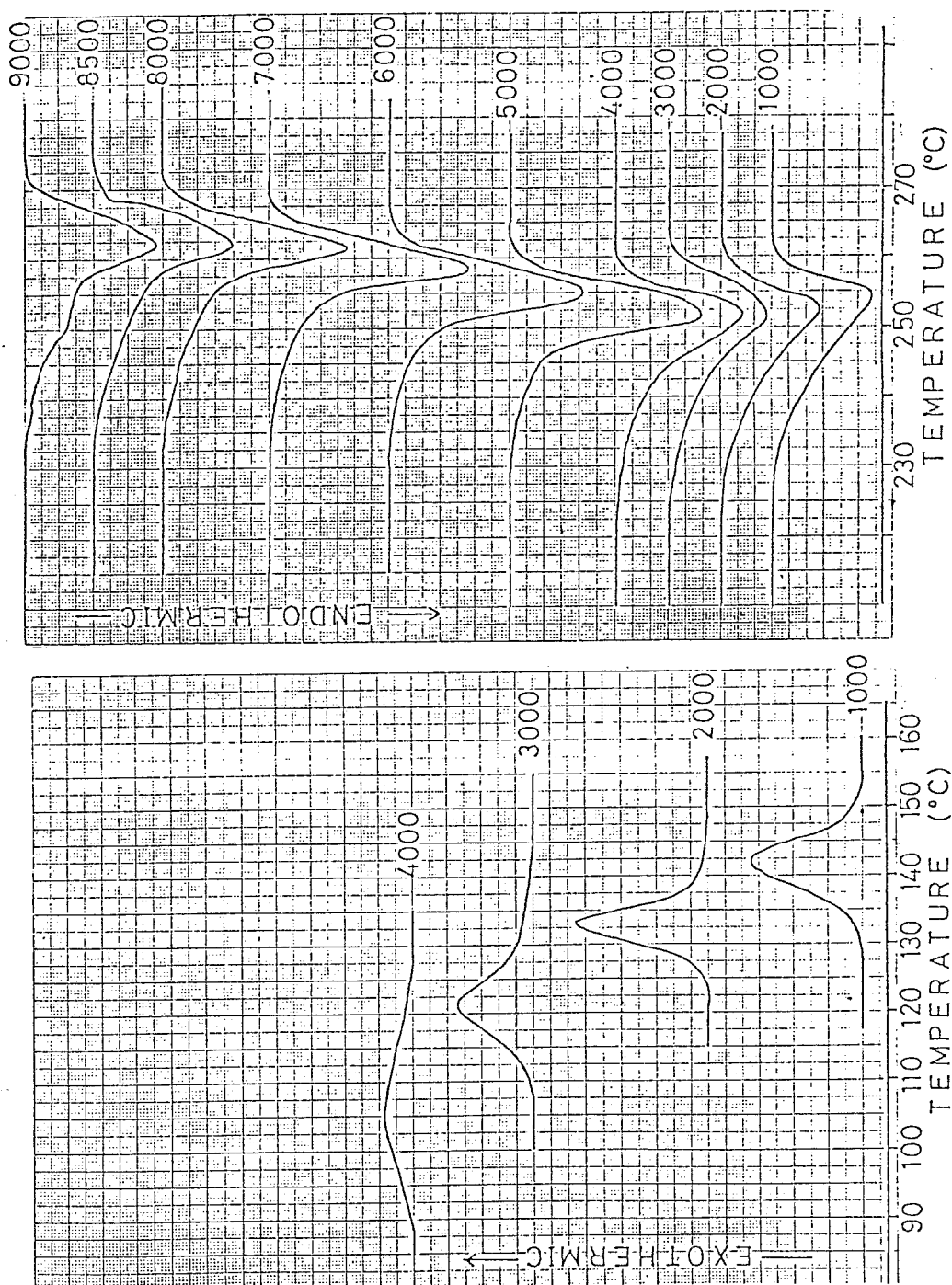


Fig.4.14 DSC thermograms of PET fibers obtained at various take-up velocities.

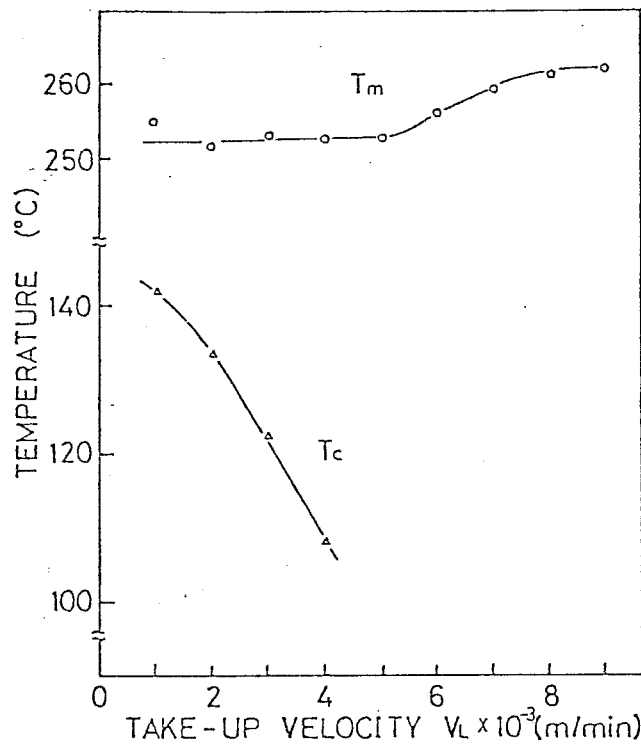


Fig.4.15 Take-up velocity dependence of melting temperature (T_m) and cold crystallization temperature (T_c) for PET fibers.

ところで、融点と微結晶サイズの関係について、熱力学的な平衡の条件から次式が得られる。

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H} \frac{1}{l} - \frac{2\sigma_u}{\Delta H} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right] \quad \text{--- (4.8)}$$

ここで T_m : 融点

a, b : 微結晶の横方向サイズ

T_m^0 : 平衡融点

l : 微結晶の分子鎖方向サイズ

ΔH : 融解のエントルピー

σ_e : 微結晶上下面の表面自由エネルギー

σ_u : 微結晶側面の表面自由エネルギー

一般には、 $a, b \gg l$ または $\sigma_e \gg \sigma_u$ が成り立ち、近似的に T_m は $1/l$ に比例することになる。図4.16 は DSC 測定で得られた融点に対し広角X線から得られた結晶厚の逆数をプロットしたものである。5000 ~ 8000 m/min にかけて結晶厚の増加が融点の上昇に結び付いており、特に 6000 ~ 8000 m/min では、ほぼ直線関係が成立している。この直線の T_m 軸切片から平衡融点を求めると 285 °C となり、他の文献の値^{57), 58)} とよく一致する。融点に対しては、この結晶厚以外にも、結晶の完全性、結晶密度、結晶間を結ぶタイチェーンの緊張度などが影響しているものと思われる。9000 m/min の点だけは他の点から大きくはずれているが、これは著しい断面不均一構造に起因するものと思われる。すなわち融点の測定では融解ピークの低温側に肩が存在し、異なる2種類の微結晶の存在を示唆する。図4.16 の融点は高温側の主ピークの値である。Hosemann プロットから求めた微結晶サイズには、内層に存在

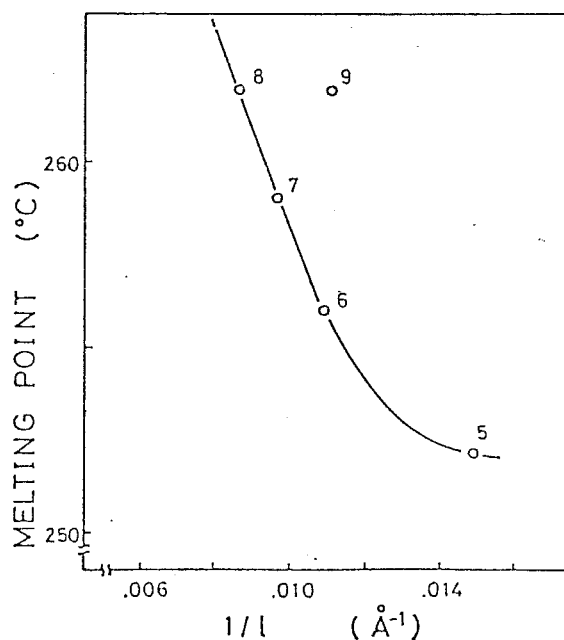


Fig.4.16 Plots of melting temperature versus reciprocal crystalline thickness for PET fibers spun at various take-up velocities (km/min).)

すると思われる小さい微結晶の影響も含まれ、内外層の微結晶サイズの
平均値であり、融点に対応する構造よりも小さな値が出ているのであ
らう。

図4.17 に、DSCの融解熱測定により求めた結晶化度と、X線法、
密度法による結晶化度の紡糸速度依存性を示す。密度法で $\rho_c = 1.494$
 $\text{g/cm}^3 = \text{const.}$ として計算した値とX線法による値は、傾向、絶対値
とも良く一致している。また密度法で ρ_c の値に2率で求めた、各紡
糸速度についての実測値を使用すると $6000 \sim 8000 \text{ m/min}$ の差が明
瞭でなくなり、値は全体的にやや高めになる。これに併し DSCによ
る値は全体的に他の2つの実験法に比べ高めになった。また紡糸速度の

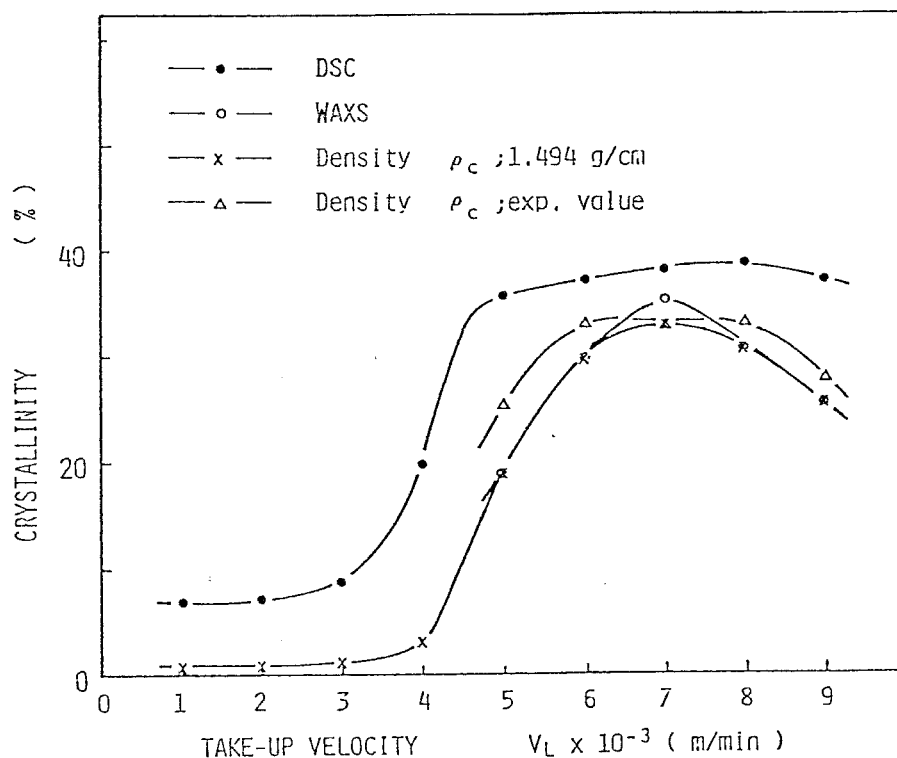


Fig.4.17 Comparison of degree of crystallinity obtained by three different methods, DSC, WAXS and Density.

増加に伴う立ち上がりは 4000 m/min から始まり低速度側にある点と、

9000 m/min での低下が少ない点で、傾向的にもくい違っている。 9000 m/min の繊維は断面不均一性を持ち、内層の構造は複屈折の測定から、

4000 m/min あたりに対応するという結果を3章で得た。従って X線法、密度法と DSC 法では、何らかの理由により、この 4000 m/min あたりに対応する構造に対し、評価のしかたが異なっているのであろう。

4.6 熱処理による物性・構造の変化

4.6.1 序説

高速紡糸 PET 繊維は紡糸速度を主要なパラメータとして構造・物性が大きく変化し、 5000 m/min 以上では結晶性を示すようになる。そして、その構造は従来の延伸熱処理で得られた構造と比較して、例えば小角 X 線回折像が大きく異なる、非晶相の配向が低い、繊維断面内に不均一構造を持つなど、多くの点で特異な性質を示す。本節では、高速紡糸 PET 繊維を種々の条件下で熱処理する際に発現する構造・物性を検討すること、また、この結果から As-spun 繊維の構造・物性に関する新たな知見を得ることを目的として研究を行った。

4.6.2 熱処理

試料として $2000, 4000, 6000, 8000 \text{ m/min}$ の各速度で紡糸した PET 繊維を用いた。熱処理は乾熱空気中で行い、処理温度 170°C 、処理時間は 1 時間とした。また固定長での熱処理と一定応力下の延伸熱処理の 2 つの条件を採用した。後者について、加える応力は、あらかじめ熱処理温度での各試料の応力-歪み曲線を求め（歪み速度 $3.3\%/min$ ）、

一次降伏応力の 10 % 増しの値とした。4000, 6000 m/min については、さらに応力の高い実験も行った。表 4.2 は、この定応力熱処理において繊維に付加した応力と、その結果生じた延伸倍率をまとめたものである。定応力熱延伸という処理条件は、一般の延伸熱処理における延伸後の緩和の防止を期待して採用したものである。なお、2000 m/min の試料では、固定長、定応力の熱処理ともネッキングが発生し、得られた繊維には太い部分と細い部分が存在した。

Sample	Constant stress, 170 °C, 1 hr	
	Stress (kg/mm ²)	Draw ratio
2000 m/min, C.S.	0.52	1.27
4000 m/min, C.S. No.1	1.36	1.27
C.S. No.2	6.79	1.72
C.S. No.3	9.94	2.18
6000 m/min, C.S. No.1	13.01	1.28
C.S. No.2	14.34	1.36
C.S. No.3	16.36	1.40
8000 m/min, C.S.	13.08	1.08

Table 4.2 Annealing conditions under constant stress. Draw ratio refers to elongation during annealing under constant stress.

4.6.3 結果と考察

図 4.17 に熱処理繊維の広角 X 線回折像を示す。2000 m/min では配向性がかなり低く、また固定長熱処理では (100) 面反射が子午線方向にあり、(010) 面反射は赤道上にある。従って結晶格子の a 軸が繊維軸方向にあり、b 軸が繊維軸と垂直方向を向くような選択配向をしてい

ることになる。延伸熱処理でもほぼ同様のパターンを示すが、(100)面反射が一部赤道方向にも現われ、普通のc軸配向も混在しているようである。4000 m/minの固定長熱処理はc軸配向だが、比較的配向性は低い。延伸熱処理したものは、これに比べ配向がよくなっている。6000, 8000 m/min はともに、かなり高配向・高結晶性を示し、写真上では処理法による差は明確ではない。

図4.18 は熱処理繊維の小角回折像である。2000 m/min では子午線方向に強度の中心を持つマーク状の散乱像が現われ、周期性を持つ構造が必ずしも繊維軸方向に配列していないことを示す。4000 m/min では子午線上に層線状の反射がみられるがその横巾は広く、強度も子午線から離れた点に極大を持ち、むしろ4点像に近い。2000, 4000 m/min とともに処理法による差は明確ではない。6000 m/min は、As-Spun 繊維では特異なエ字型の4点像がみられたが、固定長熱処理ではこの反射がわずかに残り、これとは別に子午線上に層線状の反射が現われる。延伸熱処理ではエ字型の反射は消失し、子午線反射のみになっている。8000 m/min では As-Spun 繊維の逆三角形の子午線反射に加えこれよりやや広角度側に層線状の子午線反射が現われる。これは固定長、延伸熱処理とも共通の結果である。ホイドストロークは、強度は弱くなるが残っている。

表4.3 は広角回折により、2章4節と同じ方法で Hosemann プロットを行い、微結晶サイズと乱れのパラメータを求めた結果である。熱処理により 6000 m/min では繊維軸と垂直方向の微結晶サイズはやや増加し、乱れのパラメータは減少している。これに対し、繊維軸方向の微結晶サイズは減少し、乱れは特に延伸熱処理で少なくなっている。8000 m/min では、熱処理による繊維軸に垂直方向のサイズの変化はほとんどなく、

8000 m/min

6000 m/min

4000 m/min

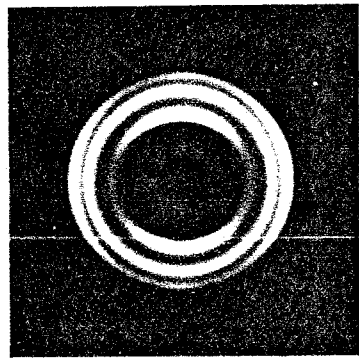
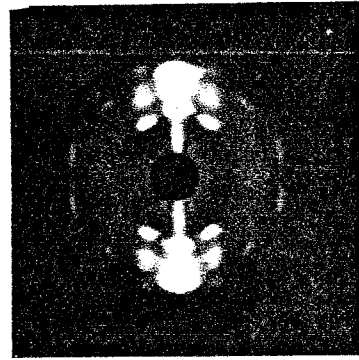
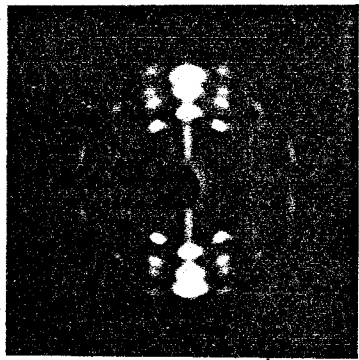
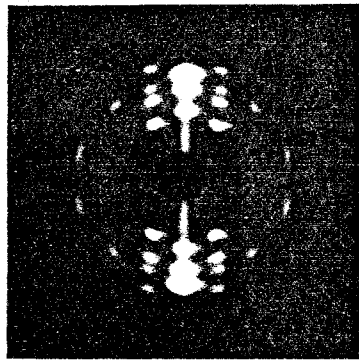
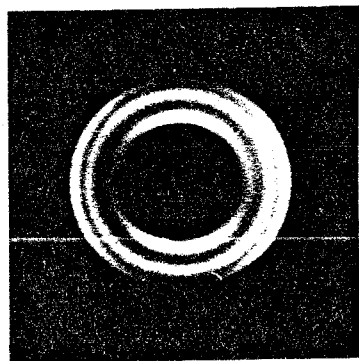
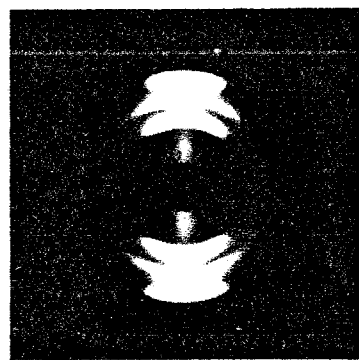
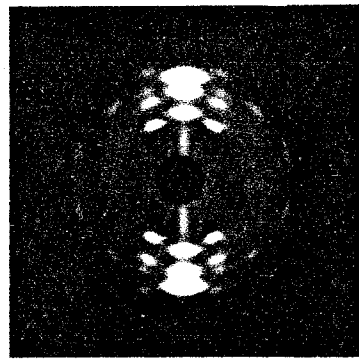
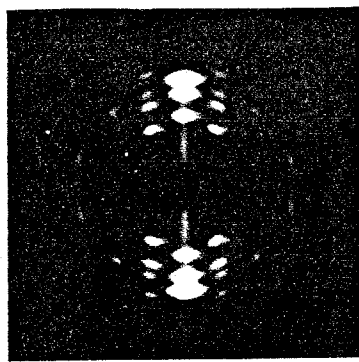
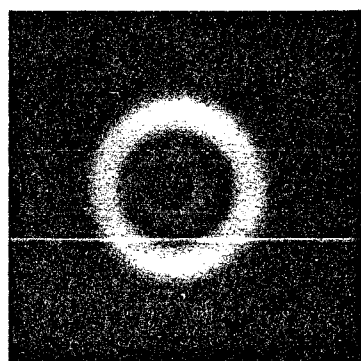
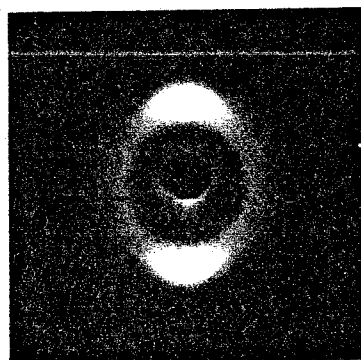
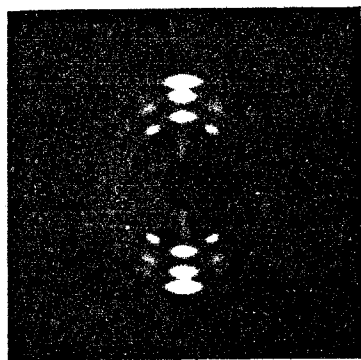
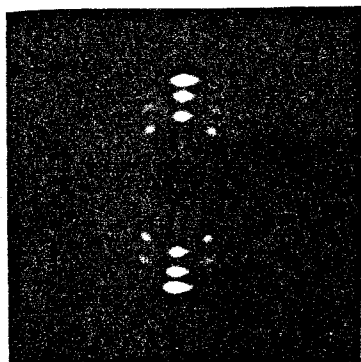
2000 m/min

Original

Annealed
(fix)

Annealed
(Constant Stress)

(Stress (kg/mm²)/
Draw ratio)



(13.08/1.08)

(14.34/1.36)

(9.94/2.18)

(0.52/1.27)

Fig.4.18 Wide-angle X-ray diffraction patterns of as-spun PET fibers and their annealed fibers at 170°C under fixed state and constant stress.

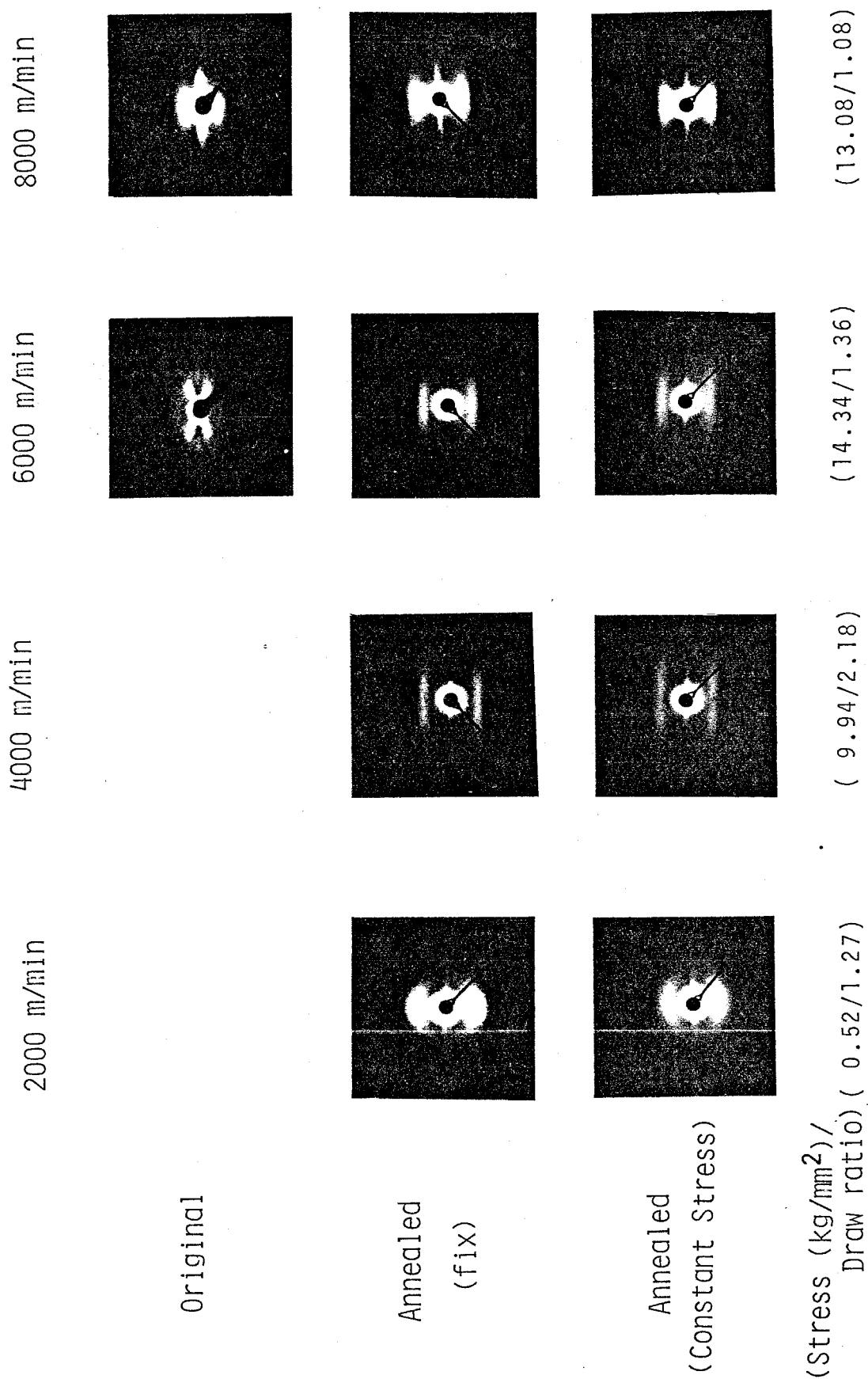


Fig.4.19 Small-angle X-ray diffraction patterns of as-spun PET fibers and their annealed fibers at 170°C under fixed state and constant stress.

		Scherrer			Hosemann			
		(010)	($\bar{1}10$)	(100)	(100), (200)	g_{II}	($\bar{1}03$), ($\bar{1}05$)	g_{II}
Original	6000m/min	59.6 Å	49.5 Å	46.0 Å	47.8 Å	4.5 %	91.6 Å	0.75%
	8000m/min	72.1	60.9	63.9	69.0	4.5	115.6	0.61
Annealed (fix)	4000m/min	47.3	47.2	44.4	-	-	58.3	0.91
	6000m/min	66.2	51.2	53.3	62.3	3.3	86.6	0.78
	8000m/min	73.3	64.4	60.9	72.8	3.1	95.5	0.50
Annealed (constant stress)	4000m/min (D.R.=2.18)	57.3	44.8	42.0	47.0	3.4	73.2	0.39
	6000m/min (D.R.=1.40)	65.3	49.8	52.7	62.1	3.3	77.6	0.35
	8000m/min (D.R.=1.08)	74.5	64.8	60.5	67.8	2.9	89.1	0.00

Table 4.3 Crystallite size and imperfection for as-spun fibers and their annealed fibers under fixed state and constant stress.

一方乱れは少なくなっている。繊維軸方向については 6000 m/min と同様に微結晶サイズは減少し、乱れは少ない。4000 ~ 8000 m/min で、熱処理繊維の微結晶サイズは高速ほど大きい。

表 4.4 は、小角回折像から長周期を求めたものである。高速のものほど長周期は大きい。小角パターンの層線状反射の横方向の中も高速のものほど狭くなっていることから、紡糸速度の増加に伴い微結晶サイズが大きくなっていると考えられ、広角回折の結果と対応する。熱処理条件による差は明確ではない。

以上のように高速紡糸 PET 繊維の熱処理においては、繊維軸方向の微結晶サイズが減少し、また小角回折像に新たな長周期性散乱が現われることから、結晶の成長だけでなく、微結晶間の位置の再配列や、新たな

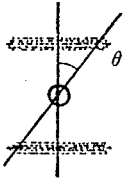
Take-up Velocity (m/min)	Annealing conditions	Long Period (Å)	 θ (deg)
2000	fixed C.S. D.R.=1.27	98 112	— —
4000	fixed C.S. D.R.=1.27 C.S. D.R.=2.18	103 108 111	49.8 52.0 53.3
6000	fixed C.S. D.R.=1.28 C.S. D.R.=1.36 C.S. D.R.=1.40	118 123 118 118	47.4 45.5 48.5 46.5
8000	fixed C.S. D.R.=1.08	127 123	41.2 39.5

Table 4.4 Long period and lateral distribution (θ) for annealed fibers.

な微結晶の発生なども進行しているように思われる。前者のより具体的なイメージとしては、図2.12に示したフィブリルを形成している斜めに配列した広角サイズの微結晶が互いに位置を変え、小さな傾斜で再結合することなども想像される。

図4.19に、繊維軸に平行、垂直方向の屈折率($n_{||}$, $n_{\perp}$)およびこの差から求めた複屈折(Δn)の熱処理による変化を示す。先に述べたように2000 m/minの試料はネッキングが発生し、試料中に太い部分と細い部分が混在するので、その両方の値を示した。従って横軸の延伸倍率に実質的な意味はない。2000 m/minのAs-Spun繊維は、沸水収縮やTMAの結果からわかるように熱処理により大きな収縮を示す。熱処理試料に現われるネッキングは、この収縮力によるものである。定

長熱処理の太い部分の複屈折は負の値をとるのに対し、細い部分は As-spun 繊維の値とほぼ同じ複屈折を示す。屈折率は $n_{||}$, $n_{\perp}$ とも増加しており、密度の増加があることを示唆する。応力を加えた熱処理では細い部分の複屈折はかなり高いが、太い部分の複屈折はほとんどゼロに近い。ところで、広角 X 線回折像から特に定長熱処理繊維では a 軸がかなり繊維軸方向に配向していることが示された。⁴²⁾ 池田によれば、PET の各格子軸方向の屈折率は $n_a = 1.5129$, $n_b = 1.7613$, $n_c = 1.8269$ である。これより、a 軸配向の場合、負の複屈折性を示すことになり、広角 X 線回折像と複屈折の結果は対応する。4000 ~ 8000 m/min では、定長熱処理では $n_{||}$, Δn とも増加し、 $n_{\perp}$ はやや減少する。定応力熱処理で延伸されると $n_{||}$, Δn はさらに増加し、一方 $n_{\perp}$ はわずかに減少する。4000, 6000 m/min の高応力のものでは複屈折は $170 \sim 180 \times 10^{-3}$ に達し、従来の紡糸延伸系に匹敵する値となる。

図 4.20 は、密度の熱処理による変化を示したものである。熱処理により密度は増加し、特に 2000, 4000 m/min の増加が著しい。しかし固定長・定応力の熱処理条件による密度の差はほとんどなく、また高速のものほど密度は高い値に達している。従って複屈折と密度の変化に対応はつかないが、熱処理による複屈折の増加に対して、密度変化でみられる結晶化の進行が関係していることは確かであろう。

ところで、3 章で示したように、高速になると As-spun 繊維の断面内には不均一性が生じ、複屈折や密度の分布が発生する。6000, 8000 m/min の試料について、この不均一性の熱処理による変化を調べた。図 4.21, 4.22 は複屈折分布の変化、図 4.23, 4.24 は、屈折率分布の変化から計算により求めた密度分布の変化である。6000 m/min では、複屈折分布に大きな変化はなく、断面内でほぼ一様に複屈折の値が

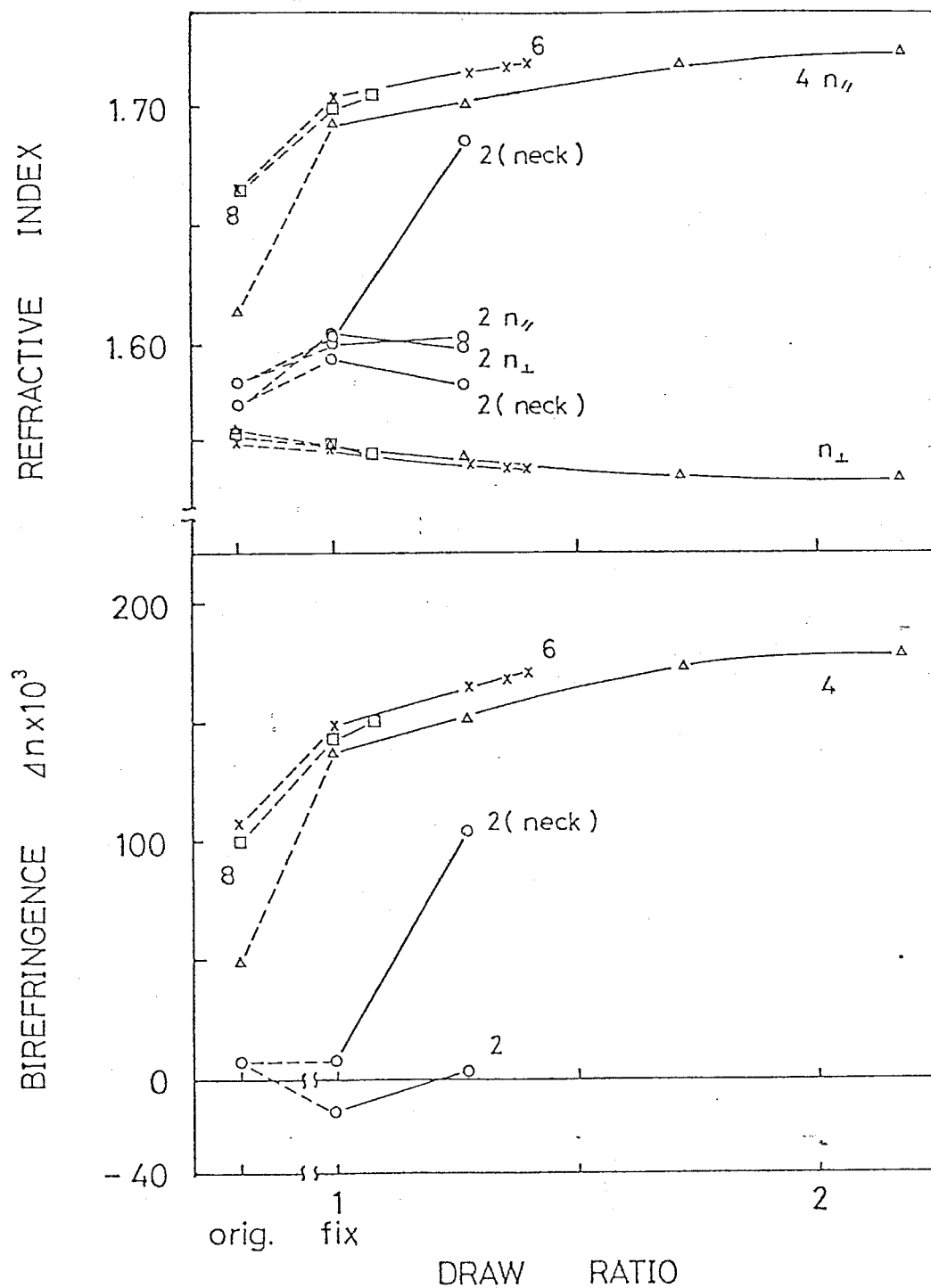


Fig.4.20 Plots of refractive indices ($n_{//}$, $n_{\perp}$) and birefringence (Δn) versus draw ratio for PET fibers annealed at 170°C under constant stress. Draw ratio refers to elongation during annealing under constant stress. Orig. and Fix. denote the original as-spun fibers and their annealed fibers under fixed state. Take-up velocities are indicated on the curves (km/min).

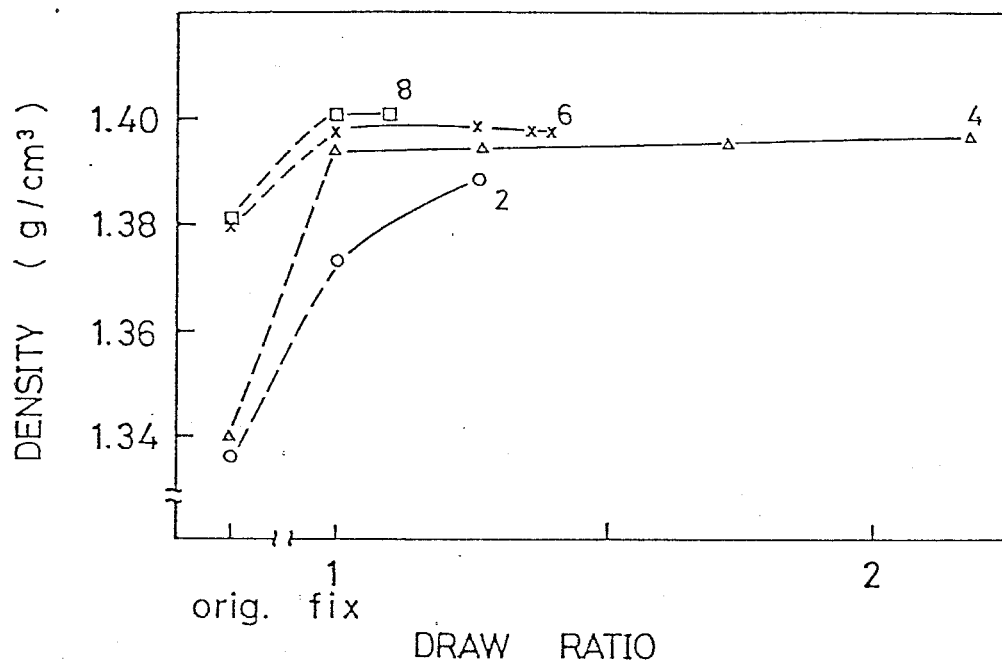


Fig.4.21 Plots of density versus draw ratio for PET fibers annealed at 170°C under constant stress. Draw ratio, Orig. and Fix. are the same as in fig.4.20. Take-up velocities are indicated on the curves (km/min).

増加している。また熱処理条件の固定長から定応力への変化、そして、定応力での応力の増加に伴い、複屈折の値が増加していることも明らかである。密度分布は測定のはらつきが大きいが、やはり断面内で一様に増加しているようである。熱処理条件による差が明確でないことも、実測の結果と対応している。8000 m/min では、複屈折分布、密度分布とも熱処理により明らかに減少し、断面内の均一性が増加していることがわかる。図4.19, 4.20 に示したように、4000 m/min 以上では、熱処理により複屈折、密度とも増加し、低速のものの方が増加は著しい。8000 m/min の内層の複屈折は 90×10^{-3} 程度で、5000 m/min

ぐらいの値に相当する。従って内部の方が 複屈折、密度の熱処理による増加が著しく、不均一性が緩和されるのであろう。

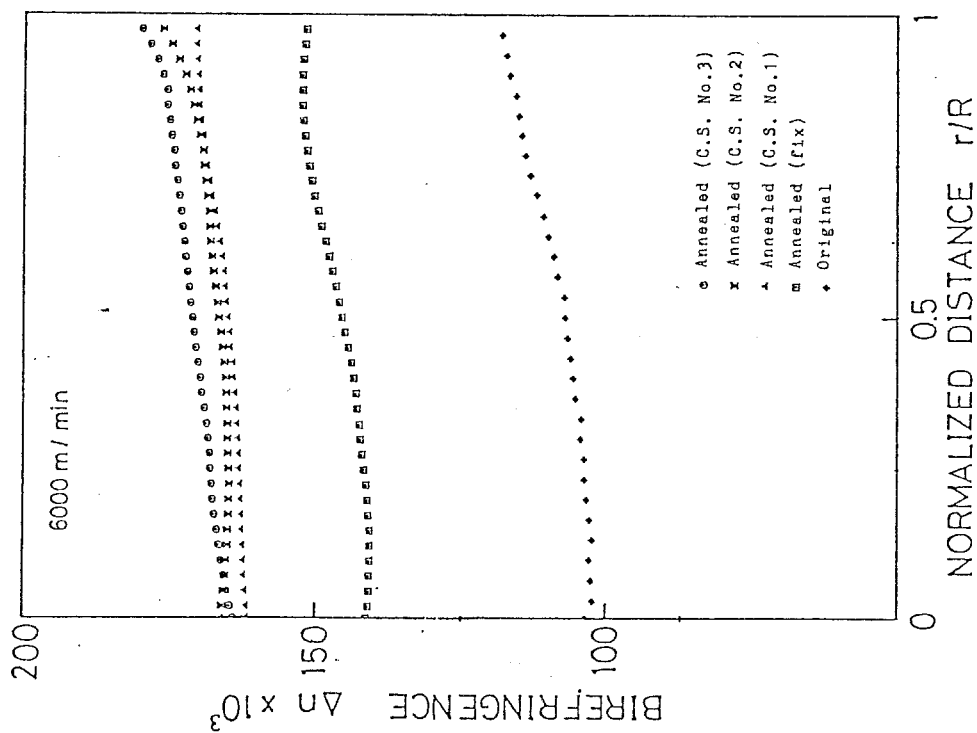


Fig.4.22 Birefringence profiles along fiber diameter for 6,000m/min PET fibers annealed at 170°C under fixed state and constant stress.

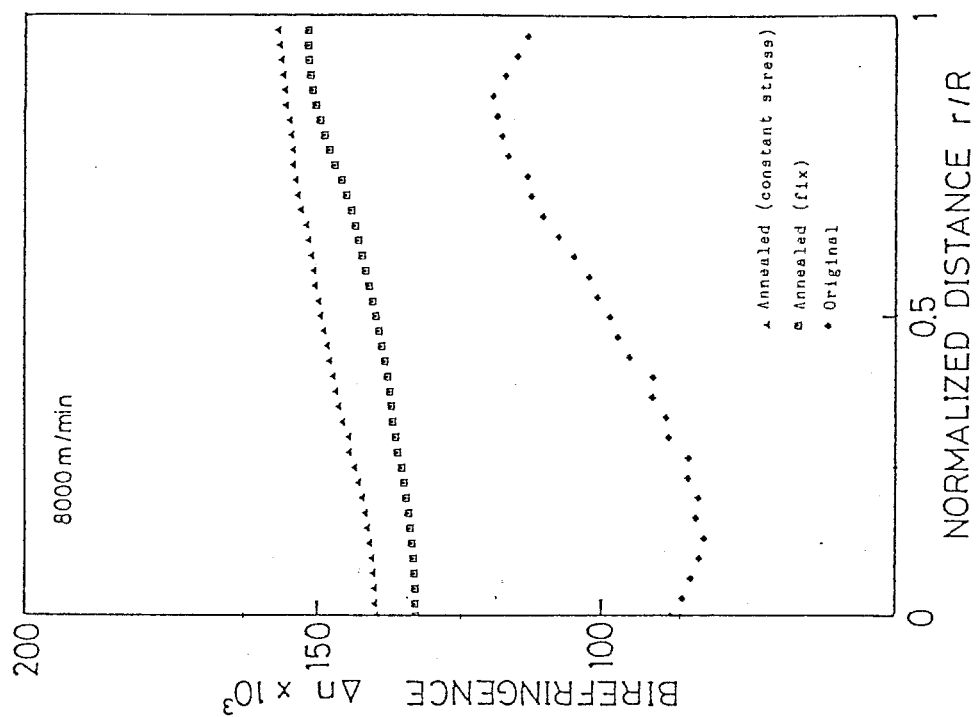


Fig.4.23 Birefringence profiles along fiber diameter for 8,000m/min PET fibers annealed at 170°C under fixed state and constant stress.

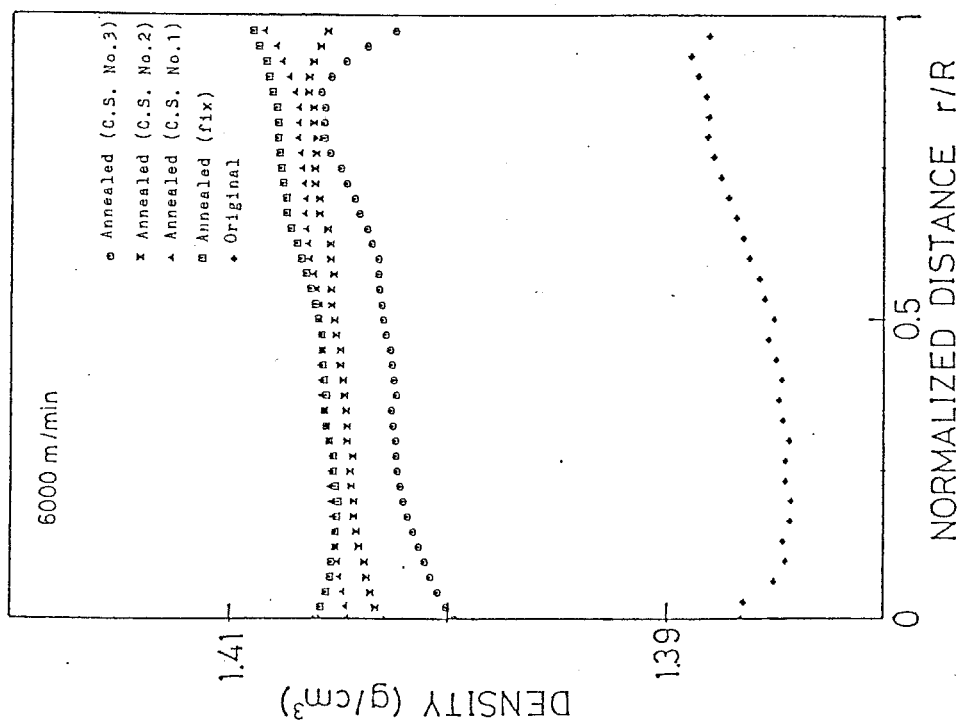


Fig.4.24 Density profiles along fiber diameter for 6,000m/min PET fibers annealed at 170°C under fixed state and constant stress.

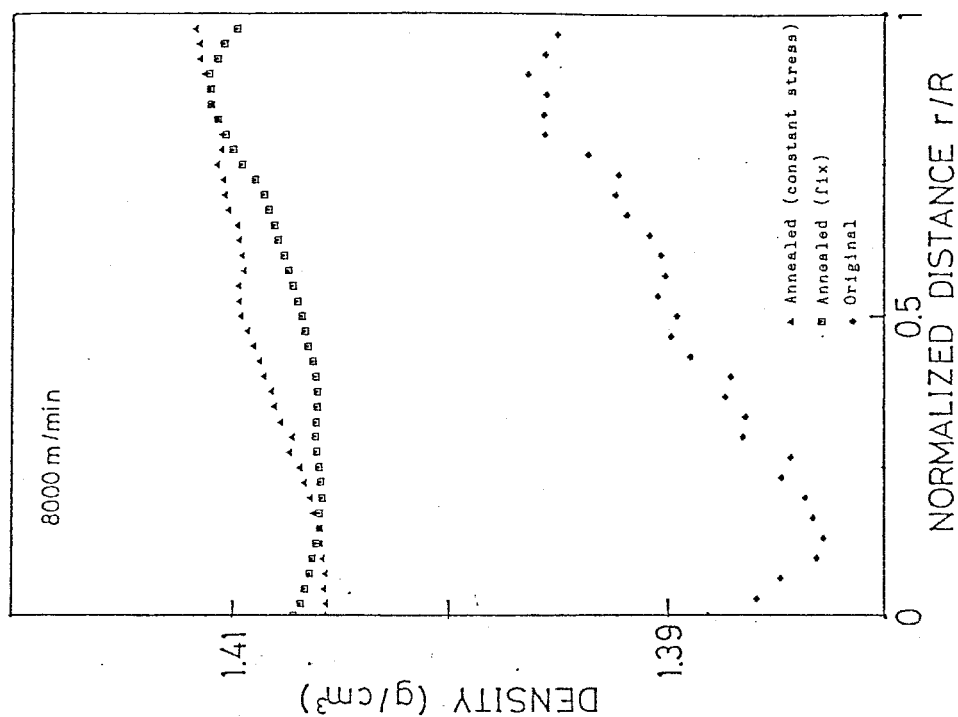


Fig.4.25 Density profiles along fiber diameter for 8,000m/min PET fibers annealed at 170°C under fixed state and constant stress.

4.7 結 言

高速紡糸PET繊維について、諸物性の紡糸速度依存性を調べ、2, 3章で得た結果とあわせて考察した。また、熱処理による検討も行った。本章で得られた結果をまとめると、次のようになる。

1. 紡糸速度 5000 m/min を境に、応力-歪み曲線の自然延伸領域がなくなり、引張特性は未延伸系的なものから延伸系的な挙動に変化する。強度、初期ヤング率は $6000 \sim 7000 \text{ m/min}$ で最大となるが、その値は市販の紡糸延伸系に比べ、やや低い。また伸度は紡糸速度に伴い単調に減少するが、 7000 m/min の値は、市販系に比べ、やや大きい。

2. 複屈折、密度は $4000 \sim 5000 \text{ m/min}$ を境に急激に増加し、低結晶低配向系から高結晶高配向系に変化する。 7000 m/min を越えると、複屈折、密度とも減少する。

3. 結晶相と非晶相の複屈折を分離評価すると、結晶配向は飽和値に近く非常に高いが、非晶配向は極端に低いことがわかる。この低非晶配向が市販系と高速紡糸繊維の複屈折の差の原因となっている。

4. $5000, 7000 \text{ m/min}$ に比べ 9000 m/min の染色性が非常に高い。これは、横方向の微結晶サイズの増加、非晶の低配向、ホイドの影響などによるものであろう。

5. 沸水収縮、TMAによる測定から、高速紡糸PET繊維は、 5000 m/min を越えると熱的にかなり安定になることがわかった。またDSCで測定した融点は 5000 m/min を越えると上昇し、結晶厚の結果と対応する。 $1000 \sim 4000 \text{ m/min}$ では冷結晶化の発熱ピークがみられ、これ

は、高速ほど低温側に現われる。また、 9000 m/min 付近で融解ピークの低温側に肩が現われ、断面不均一構造との対応が考えられる。

6. 高速紡糸PET繊維を、固定長や定応力下、 170°C で1時間熱処理すると、小角回折パターンでX字型のものは強度が弱くなり、一方逆三角形のものはあまり弱くならず、両者とも、子午線上の、より広角度のところに別の2点像が現われる。熱処理により複屈折、密度とも増加し、また断面内の複屈折分布は、 6000 m/min では、ほぼ同じ $\delta(\Delta n)$ を保ったまま全体的に増加するだけだが、 8000 m/min では、分布は、やや少なくなる。

第5章 高速紡糸過程における構造発生

5.1 緒言

2～4章では、PETの高速紡糸により発現する繊維の構造や物性について、主に紡糸速度をパラメータとして、検討してきた。しかし、この3つの章では、紡糸過程に、繊維構造がどのように変化するかの議論は、あまり行わず、紡糸過程をBlack-Boxとして取扱ひ、Inputとしての紡糸条件と、Outputとしての、得られる繊維の構造・物性との対応だけを、調べた。本章では、このBlack-Box内に立ち入り、紡糸過程中のポリマーの挙動や、構造の発生機構について、検討することを試みた。

紡糸過程での挙動を議論する場合、実際に、紡糸過程中にOn-lineで、ポリマーの細化、温度変化、張力、後屈折や結晶性などの構造パラメータの変化などを測定することが、必要不可欠である。従来の低速での紡糸に関しては、これらの測定に関する報告も、いくつか存在するが、^(例として59)これらの方法を高速紡糸に適用した場合、十分な精度での測定を行うことは困難であり、現在、新しい測定方法が探索されている段階である。本章では、高速紡糸過程での、糸直径の変化を、新しい光学測定器により、On-lineで測定した。その結果、巻取繊維が結晶性を示す速度領域では、紡糸過程に、急激な細化を起こす特異な挙動が見出され、この結果をふまえて、紡糸過程での繊維構造の形成機構について、検討した。

紡糸過程での変化に関しては、この様な 実験による手法と同時に、紡糸条件と、ポリマー溶融体のレオロジー特性などから、糸の細化、温度変化、張力などを、計算機シミュレーションにより、推測するという

研究分野がある。この、いわゆる「紡糸過程の現象論」と呼ばれる解析手法は、Ziabicki⁶⁰⁾によって始められ、加瀬・松尾⁶¹⁾が、方法論を確立した。高速紡糸に適用した例も、報告されて^{10), 11), 62), 63)}いる。しかし、この場合、結果として得られるのは、ポリマー流体の細化、温度変化などで、巻取繊維の構造との対応については、紡糸線での、ある点での応力を、巻取糸の複屈折と対応させる^{62), 64)}という手法がとられる。また、同様の方法で、紡糸線上の各点の応力と複屈折が対応するという結果もみ⁶⁵⁾られる。このような現象論と構造論の結び付きを試みた例は少ないが、金子⁶⁶⁾は、シミュレーションに構造発生の式を組み込み、紡糸口からの距離に対応した複屈折の変化を、計算で求めた。しかし、これらの解析法は、ポリマーが紡糸線上で、結晶化という構造変化を起こす場合は、適用できない。本章では、高速紡糸過程について、従来のシミュレーションを行うと同時に、配向結晶化の影響を、計算の中に組み込むことを、試みた。この場合、結晶化によるポリマーのレオロジー的性質の変化や、発熱による温度変化を考慮したフィードバックが必要である。分子配向と、結晶化熱力学の関係を始めとする、種々の基礎データが不足している現段階では、定性的な議論しかできないが、この方法は、種々のパラメータが複雑にからみ合う紡糸過程での配向結晶化現象を理解する、一手段となりうると思われる。

5. 2 高速紡糸過程における糸の細化挙動

5. 2. 1 実験方法

(a) 紡糸

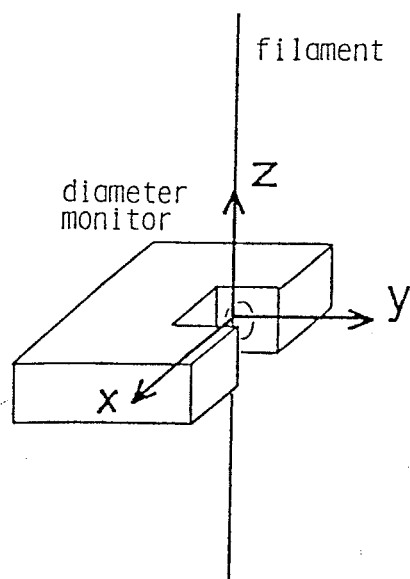
高速紡糸の糸糸形成過程における糸の細化挙動を、紡糸口からの距離の関数として測定した。PETと比較するために、ポリエステルエーテル、ポリプロピレンについての測定も行った。各ポリマーについての紡糸条件を表5.1に示す。共通する条件として、紡糸ノズルは直径1mmの単ホール、冷却風はなく、室温雰囲気中に紡出される。

Polymer	Melting Temperature T_m (°C)	Mass Flow Rate W (g/min·hole)	Take-up Velocity V_L (m/min)
PET	293	3.4 5.3 7.3	non-take-up 3000, 4000, 5000 5500, 6000
Polyester -ether	285	4.7	non-take-up 1000, 2000, 3000 4000, 5000
PP	290	2.2	non-take-up 3000, 5000

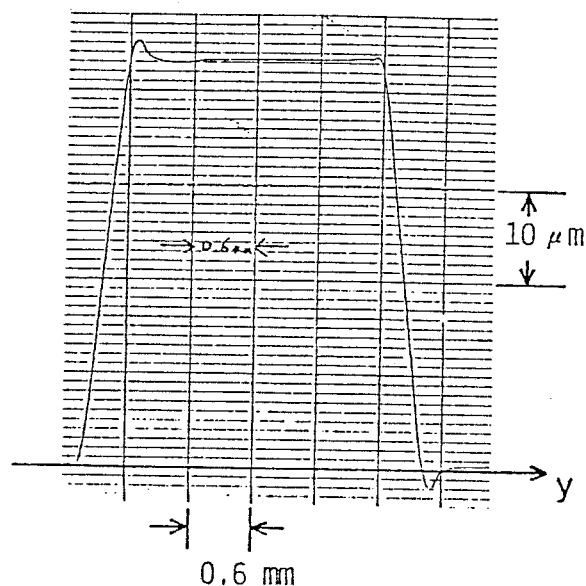
Table 5.1 Spinning conditions for high speed melt spinning.

(b) 直径の測定

Zimmer社製、Model 460 A/2 外径測定器を用いて、紡糸線で糸の直径を測定した。図5.1(a)にこの装置の概観を示す。図に示した測定レンジ内のxy座標系のy軸方向に、直径約46 μ mの繊維を移動



(a)



(b)

Fig.5.1 Schematic illustration of diameter monitor (a) and out-put data from the diameter monitor for moving filament (b).

した時の測定値の変化を、図 5. 1 (b) に示す。この特性曲線の形は、 x 軸方向の位置の移動にはほとんど依存しない。このように $x \times y = 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の広い範囲で正確な値が得られ、この領域を外れると測定値はすぐにゼロになり中間の値をほとんど示さない点、また応答速度が、測定器本体の値は非常に速いため実質的には、レコーダのペンの移動速度に依存する点などにこの装置の特徴があり、紡糸線上で糸が横方向に大きくふらつく高速紡糸過程の測定に適している。測定精度は静止状態でおよそ $0.5 \mu\text{m}$ であり、測定値は x 軸方向 10 mm の平均値が得られる。

5. 2. 2 結果と考察

図 5. 2 にポリエステルエーテルを 4000 mm/min で紡糸し、外径測定器で測定した際の記録計のチャートにより、高速紡糸過程での糸の細化の実測例を示す。測定は紡糸道全域にわたり $10 \sim 40 \text{ cm}$ の間隔で行った。紡糸口から繊維は徐々に細くなるが、ノズル下 $130 \sim 150 \text{ cm}$ の間に直径が著しく変化している。すなわち速度勾配が急激に増大している領域がみられる。この区間では直径が時間的に激しく変動しているが、例えば 140 cm のチャートに注目すると太い径と細い径の個別な情報があり、その中間の値はほとんど存在しないことがわかる。これは、急激な細化が紡糸線で数センチメートル以下のごく短い区間でほとんどステップ的に起こることを意味している。すなわち、necking のような現象が発生していると考えることができる。 140 cm での直径の時間的な変動は、急激な細化の起こる点が紡糸線上で上下にふらついていることを示している。そして、この変形の終了後、直径は測定精度の範囲内ではほとんど変化せず、急激な細化の終了する点は、同時に固化点になっていると考えることができる。

図 5. 3, 5. 4, 5. 5 に PET, 図 5. 6 にポリエステルエーテル, 図 5. 7 にポリプロピレンの細化曲線を示す。横軸は紡糸ノズルからの距離、縦軸は直径を対数プロットしたものである。各グラフの右端の破線上の点は巻取糸の直径の実測値、実線上の括弧内の点は、吐出量、巻取速度、密度から求めた計算値である。これらの値と紡糸線の下流での実測値との一致から、測定が満足できる精度で行なわれていることが確認された。

図 5. 3 は PET の細化曲線の紡糸速度依存性を調べたものである。 50 cm あたりまでは自然落下とほとんど変わらず、また 80 cm あた

Polyester-ether 4000 m/min

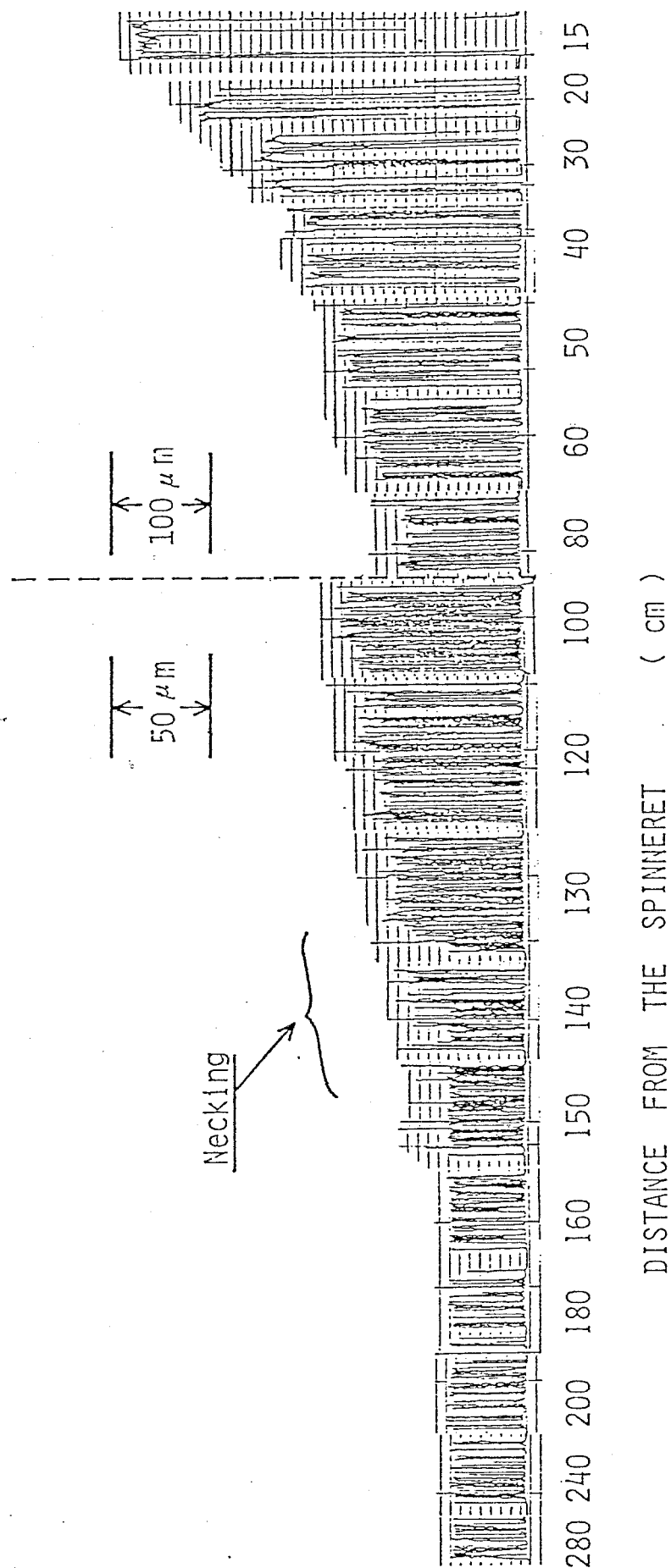


Fig.5.2 Changes in filament diameter on the spin line recorded with diameter monitor.

りまで紡糸速度依存性は測定されない。これは紡糸過程での初期張力に与える下方からの力の伝達の影響が小さく、初めはほとんど自重だけで細化していることを意味している。3000, 4000 m/min では 240 ~ 280 cm あたりまでなだらかに細化しているのに対し、5000, 5500, 6000 m/min では、図5.2に例示したような急激な細化が観察される。この細化は、紡糸速度が高いほど紡糸線の上方で起こり、また急激な細化に伴う直径変化の幅も大きい。この4000 ~ 5000 m/min での細化挙動の変化は、巻取繊維にX線的な結晶性の発現する速度に対応し、また、S-Sカーブにおけるneckingの起こらなくなる速度を始めとする諸物性の変化する速度とも対応するものである。

図5.4, 5.5 はPETの細化曲線の吐出量依存性を調べたものである。図5.4の自由落下、3000 m/minでは吐出量を増すと細化は遅くなるが、曲線の形状に基本的な変化はない。3000 m/minでは、吐出量7.3 g/min-holeの場合、巻取糸の直径との比較から280 cmでも細化が完了していないことがわかり、固化点は吐出量が増すと下方に下がる。図5.5の6000 m/minでは、やはり吐出量が多いほど細化が遅くなる。どの吐出量でも急激な細化が観察され、吐出量が多い方がその位置は下方になる。

図5.6はポリエステルエーテルの細化挙動の紡糸速度依存性を示したものである。ポリエステルエーテルは、PETより低速の3000 m/minあたりで急激な細化が観察され、2000 m/minでも200 ~ 250 cmあたりで大きな直径変動を示す。ポリエステルエーテルのX線回折像は1000 m/minでは非晶ハローを示し、3000 m/minでは結晶性の反射が現われ始める。2000 m/minでは明瞭な結晶性反射ではないが、赤道上にスポットが現われる。また、やはり2000 ~ 3000 m/minあたりを境にS-S

カーブの自然延伸領域が消失する。⁴⁴⁾ このように高速紡糸過程における急激な細化の現象はPETに特有のものではなく、また、この現象の起こる速度と、巻取繊維の構造・物性の変化する速度との対応という点でもPETとポリエステルエーテルに共通点が見出される。

図5.7は、ポリプロピレンの細化曲線である。ポリプロピレンは、今回の紡糸条件では、Draw Resonance のためか、40 cm 以後では直径変動が著しくなるため、測定される上限値と下限値をプロットした。ところでこの変動は紡糸線のある点を境に消失し、また、この点以後では直径は変化しない。この直径変動の消失する点——または固化点——は、紡糸速度が高い方が上方にある。このような挙動を、PET、ポリエステルエーテルで観察された直径の急激な変動と同様の現象と考えてよいかわからないが、やはり紡糸過程中に何らかの臨界点が存在することは確かであろう。ところで図5.1 から、急激な細化の起こる点が紡糸線で上下に移動していることを推察したが、これに伴い巻取繊維に太さ、構造のむらが発生する可能性も考えられる。しかし、ポリプロピレンの細化挙動からは、むしろ急激な細化をする点の上下動が紡糸線上方での太さむらを打ち消すような作用をしているとも考えられ、紡糸線での外乱に対する過渡特性に関する問題として、この点は興味深い。

図5.8はPETとポリエステルエーテルの固化点を紡糸速度に対してプロットしたものである。固化点として、急激な細化の起こるものはその点を、起こらないものは、直径変化がほぼ完了し巻取糸の値に達する点をとった。紡糸速度の増加に伴い固化点は紡糸線の上方に移動する。データ数が少なく明確でないが、急激な細化の起こらない速度では、固化点の位置はあまり変化しないようである。

図5.9は急激な細化に伴う延伸比を紡糸速度に対してプロットしたも

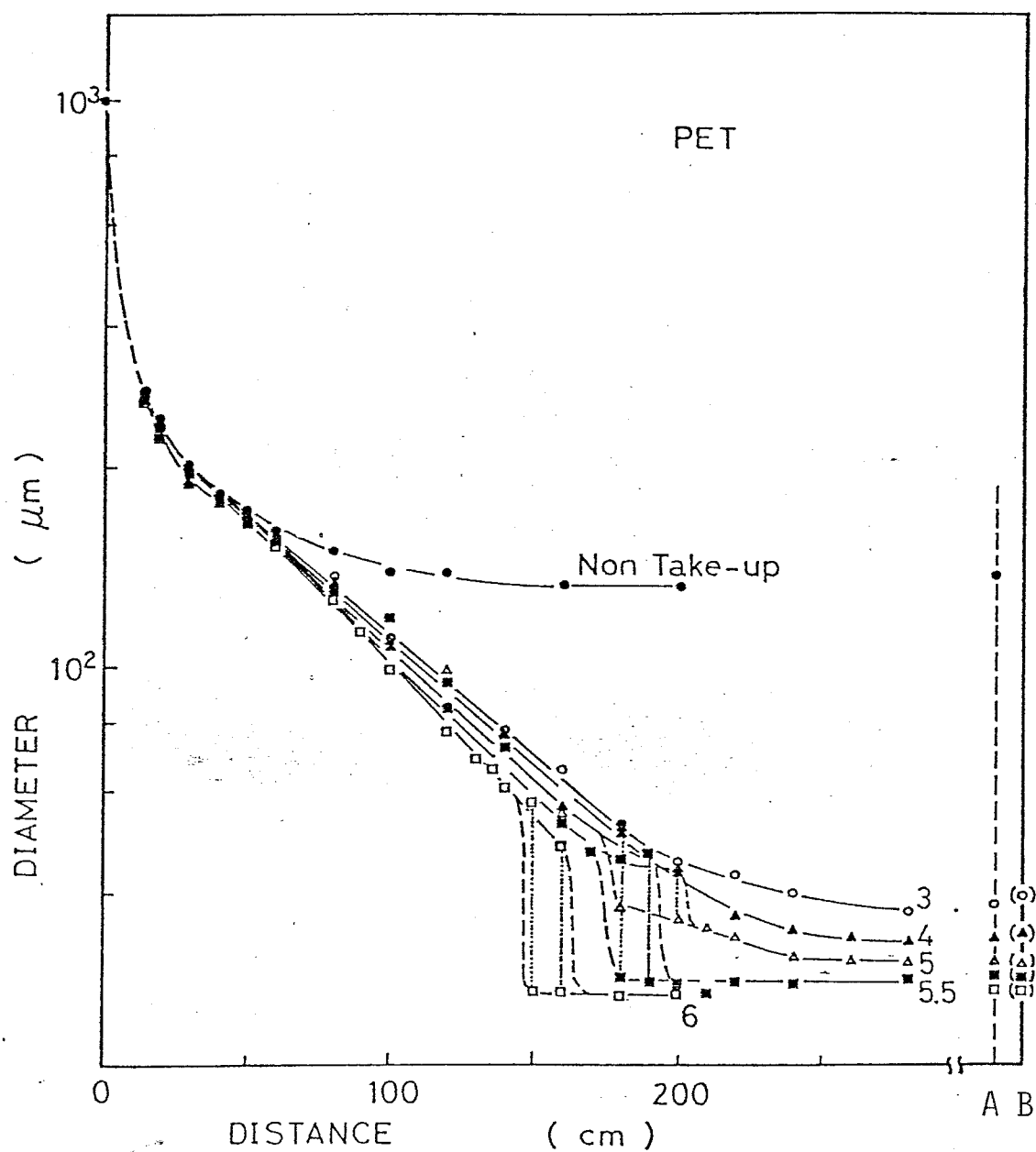


Fig.5.3 Diameter profiles on the spin line for PET spinning at various take-up velocities (indicated on the curves, km/min). A and B denote the filament diameter on the take-up device and the calculated diameter from the steady-state equation of continuity, respectively. Above 5000m/min, drastic diameter changes (neck-like deformations) are observed.

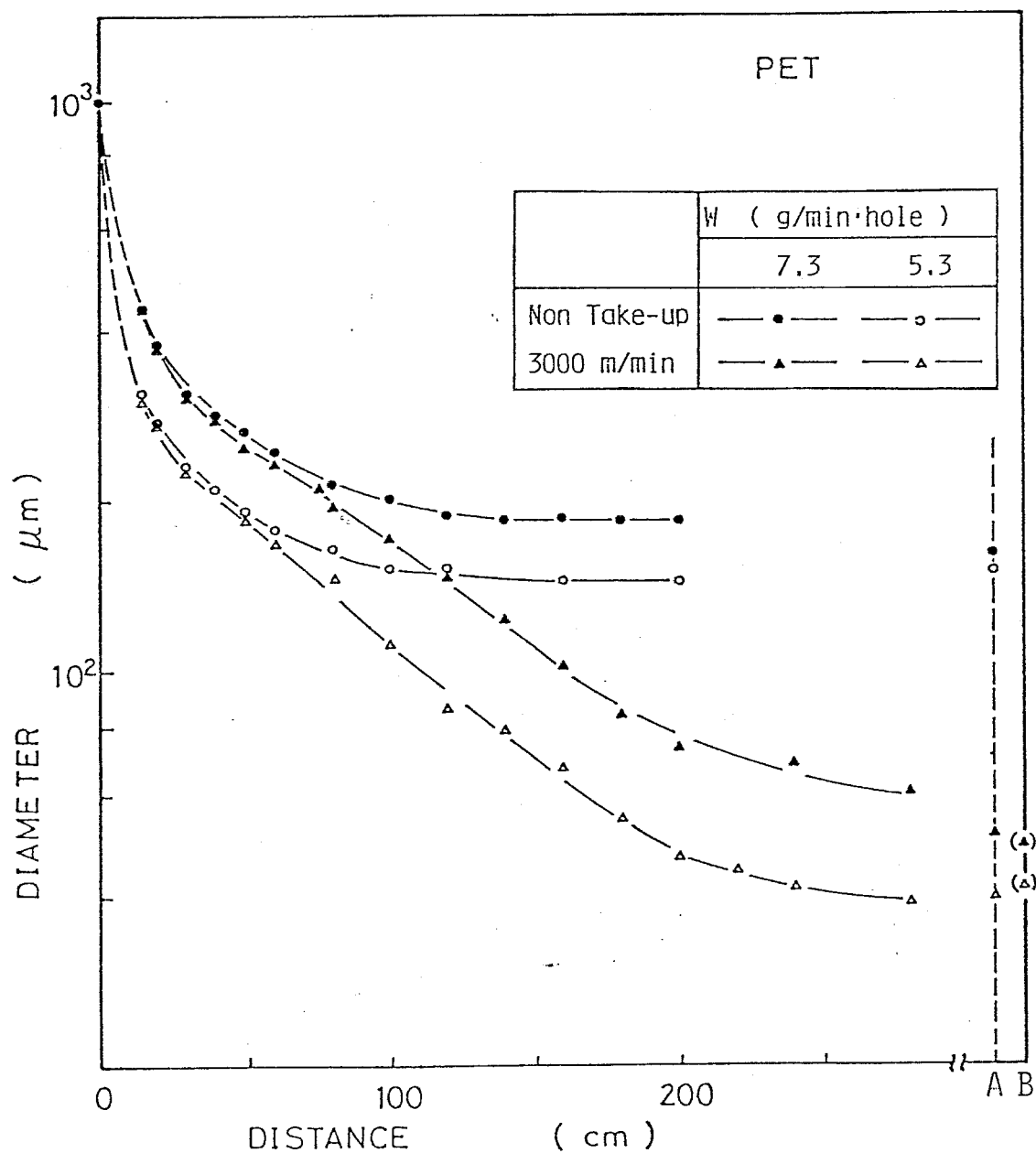


Fig.5.4 Mass flow rate effect of diameter profiles on the spin line for PET spinning at non-take-up and 3000m/min. A and B denote the same as in Fig.5.3.

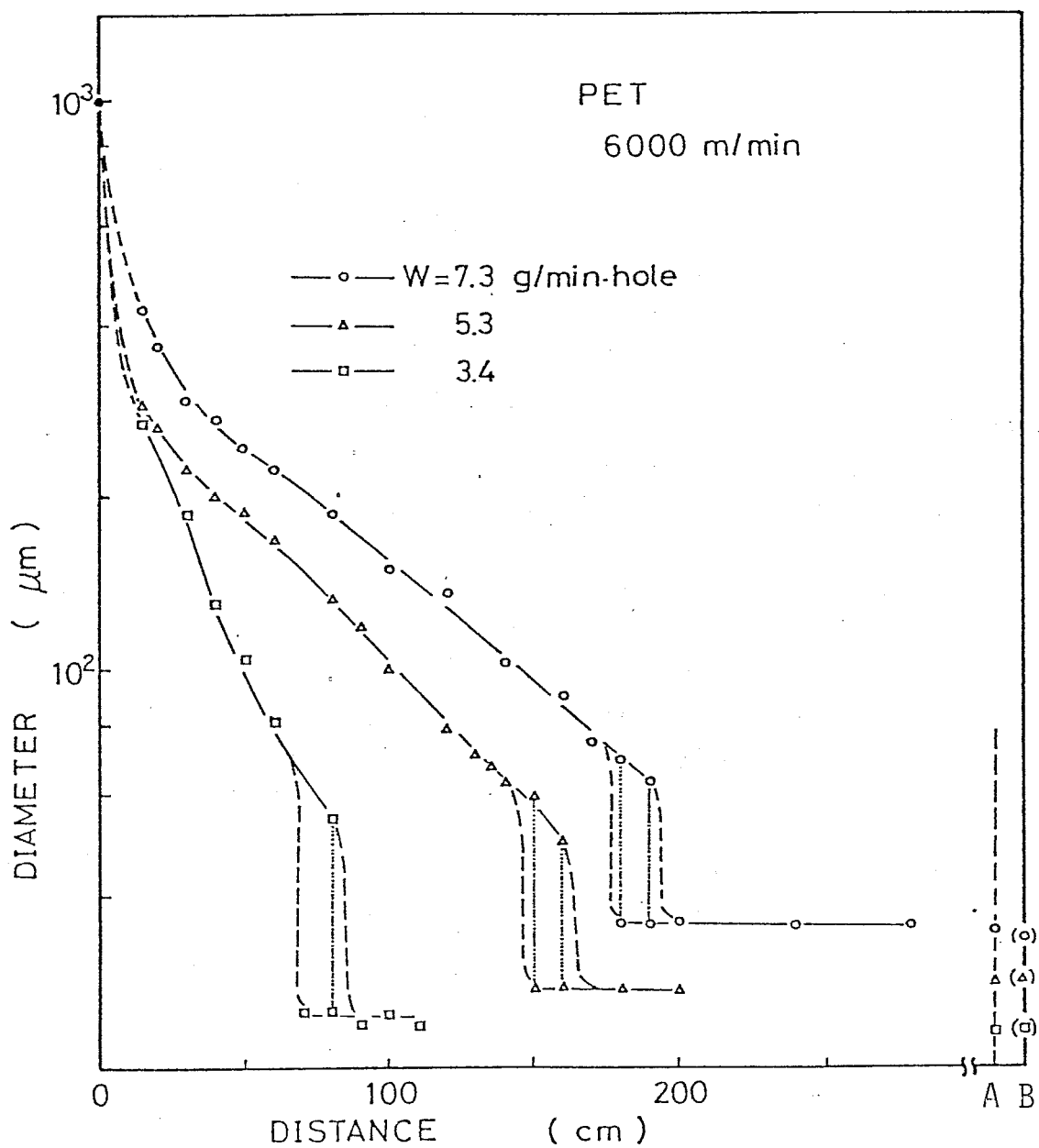


Fig.5.5 Mass flow rate effect of diameter profiles on the spin line for PET spinning at 6000m/min. A and B denote the same as in Fig.5.3.

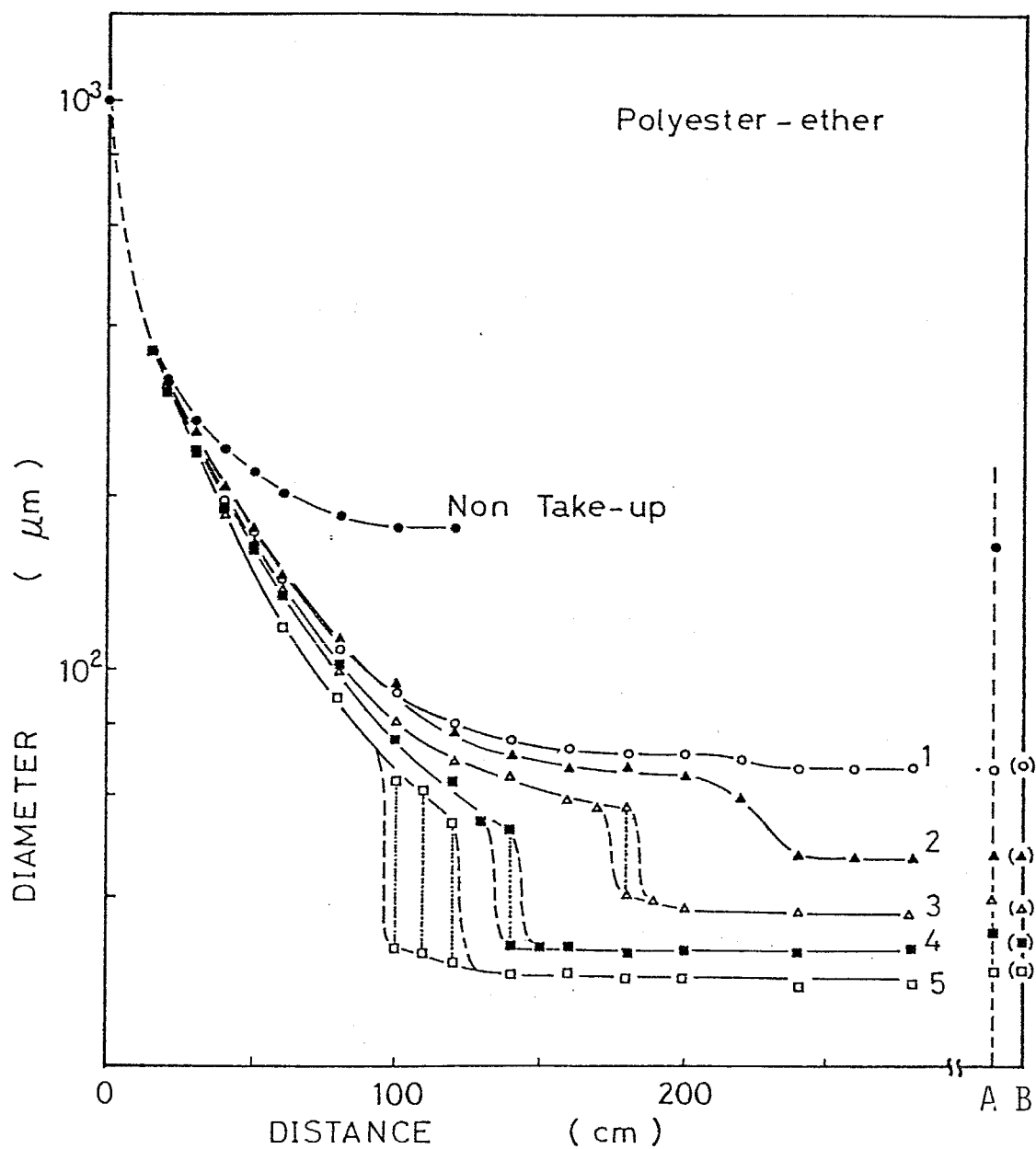


Fig.5.6 Diameter profiles on the spin line for Polyester-ether spinning at various take-up velocities (indicated on the curves, km/min). A and B denote the same as in Fig.5.3.

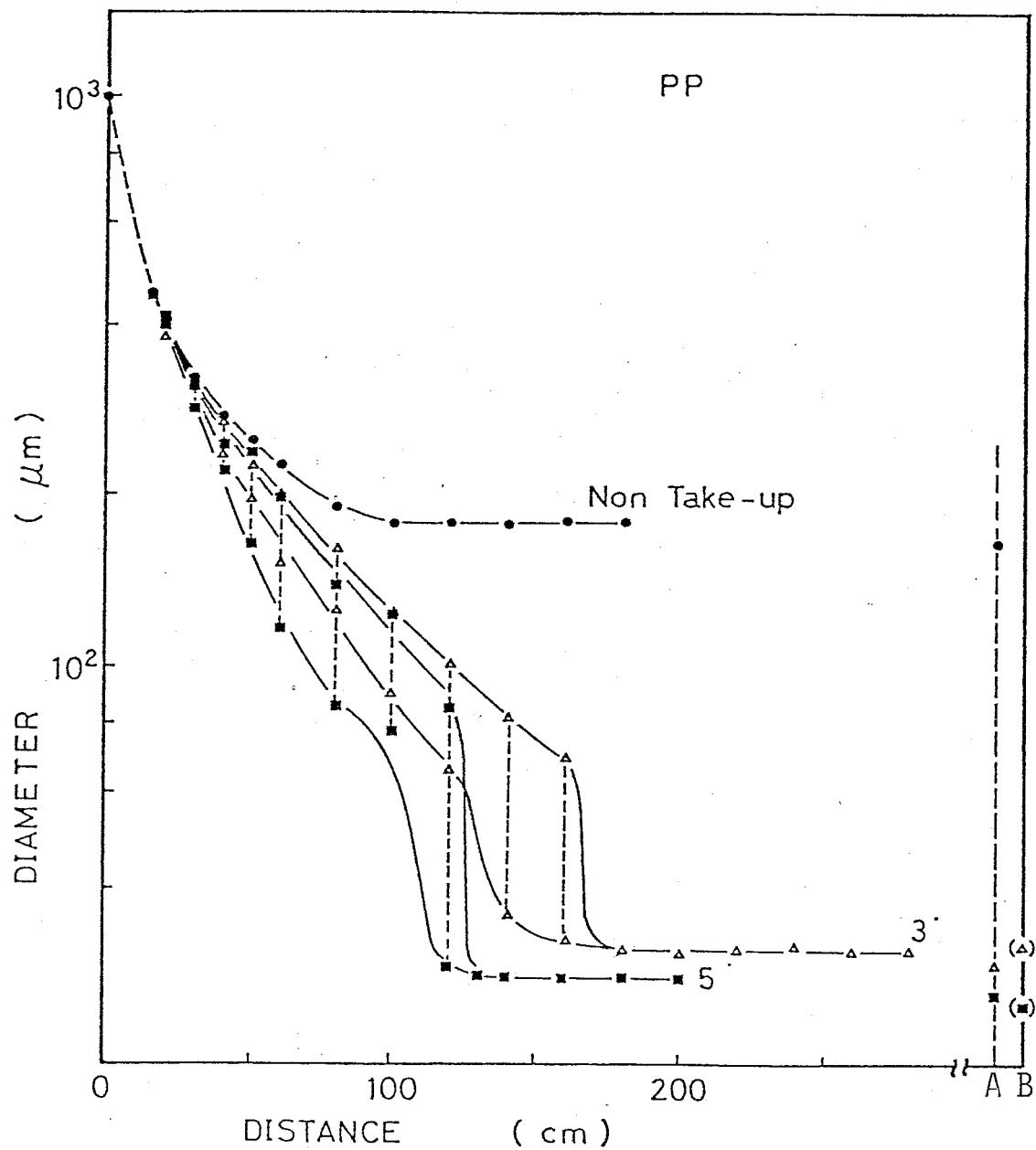


Fig.5.7 Diameter profiles on the spin line for Polypropylene spinning at three take-up velocities; non-take-up, 3000m/min. and 5000m/min. Drastic diameter fluctuation begins at about 50cm from the spinneret.

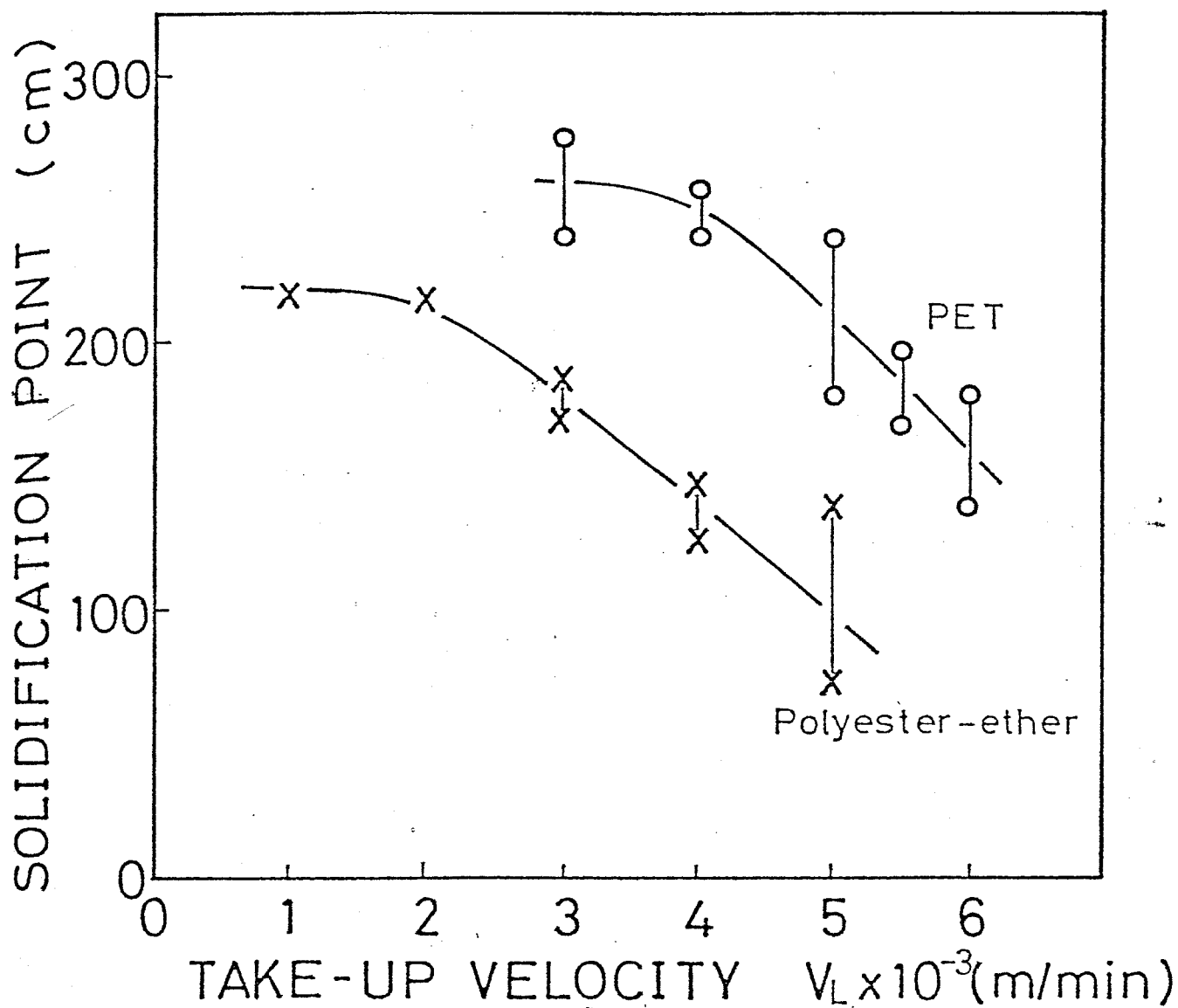


Fig.5.8 Take-up velocity dependence of solidification point for PET and Polyester-ether.

のである。高速ほど延伸比が高いことがわかり、高延伸比が巻取繊維の配向性や結晶性の増加に結び付いているものと思われる。

図5.10は、PET 6000 m/min について急激な細化の起こる点と、それによる延伸比を紡糸速度に対してプロットしたものである。吐出量が増すと急激な細化の起こる点は下方に下がる。一方、急激な細化に伴

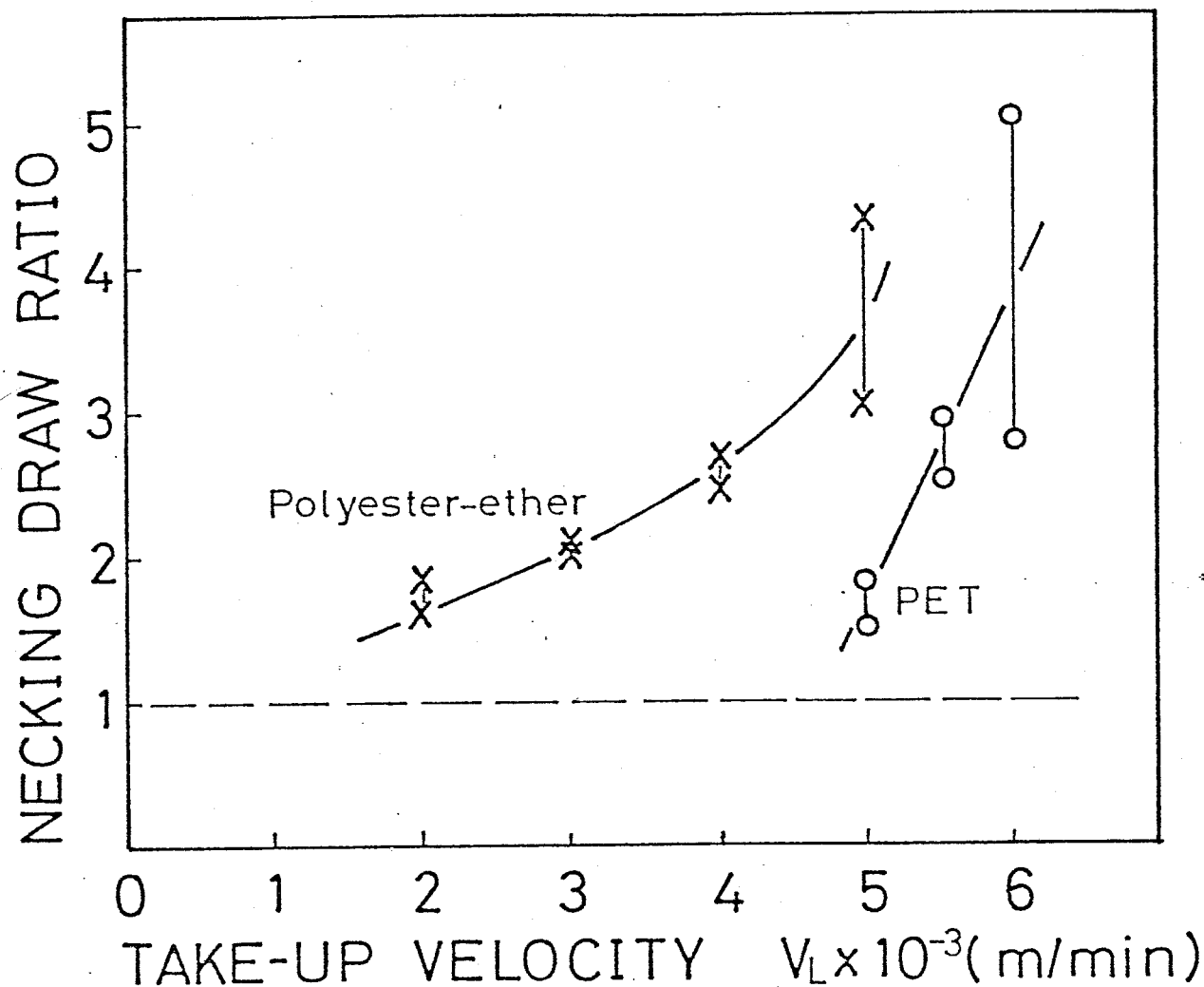


Fig.5.9 Take-up velocity dependence of drastic diameter change (Necking draw ratio) for PET and Polyester-ether.

う延伸比は、最も吐出量の少ない 3.4 g/min-hole ではやや高いが、他の二つはほぼ同一の値をとる。PETの高速紡糸において、吐出量の変化が巻取繊維の結晶性、配向性に与える影響は小さいが⁶⁷⁾、これと紡糸線での急激な細化による延伸比に何らかの対応があるものと思われる。

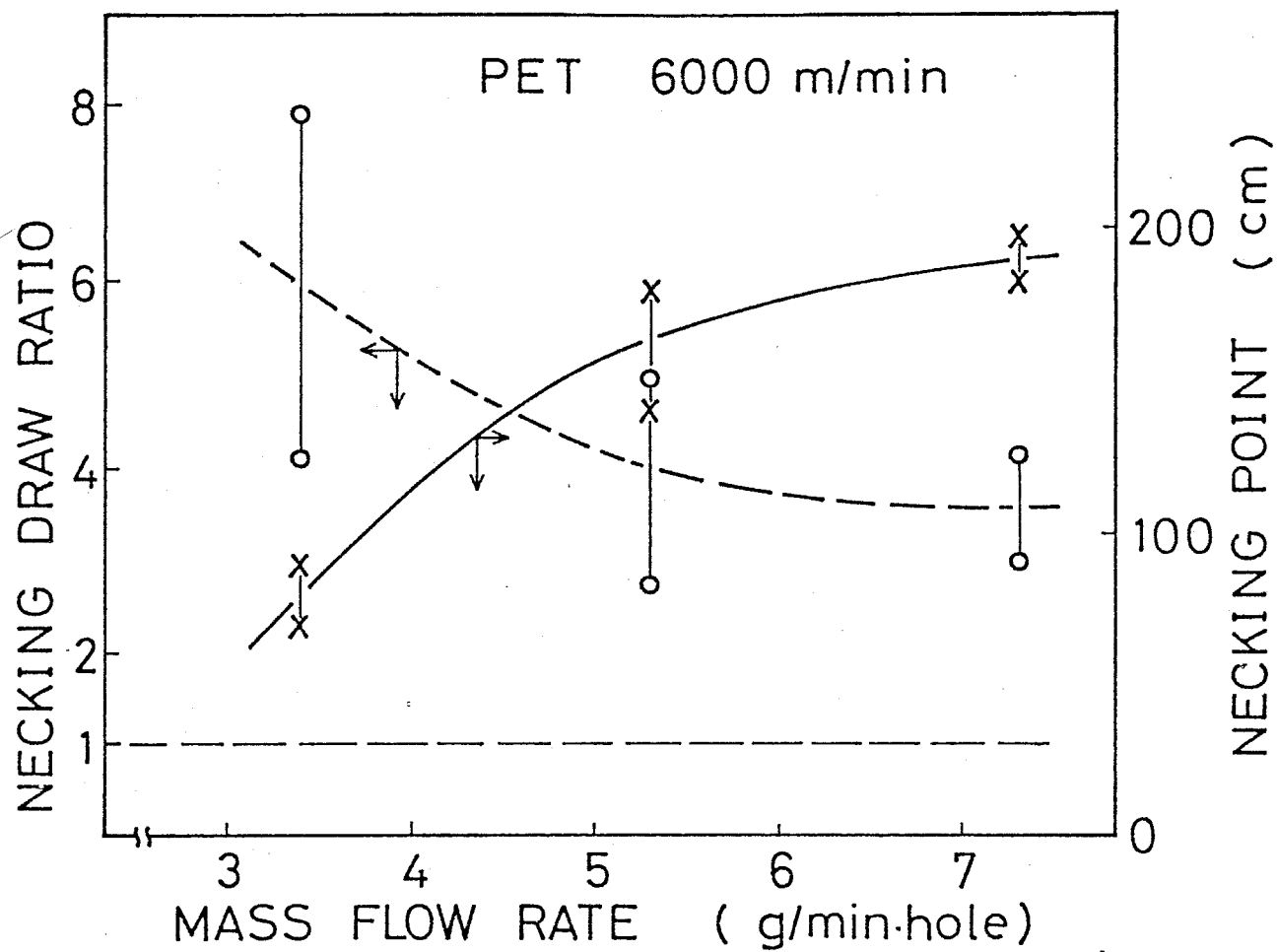


Fig.5.10 Effect of mass flow rate on draw ratio and point of neck-like deformation for PET spun at 6,000m/min.

5.3 高速紡糸過程の現象論的解析

5.3.1 紡糸シミュレーション

紡糸過程をモデル化して紡糸のシミュレーションを行い、温度、応力、変形などの過程を予測する、いわゆる「紡糸過程の現象論」と呼ばれる取扱いは、加瀬・松尾⁶¹⁾によって体系付けられ、PETの紡糸過程については、紡糸速度 1000 m/min 以下では良い一致を示すことが報告されている。この理論は、次に示す3つの基本式から成る。

$$\left. \begin{array}{l} \text{力平衡の式} \quad \frac{dF}{dx} = W \left(\frac{dV}{dx} - \frac{g}{V} \right) - \pi D \tau_f \\ \text{レオロジーの式} \quad \frac{dV}{dx} = \frac{F \rho V}{\eta W} \\ \text{熱収支の式} \quad \frac{dT}{dx} = - \frac{\pi D h}{W C_p} (T - T_s) \end{array} \right\} \text{----- (5.1)}$$

各記号の意味やその値については章末に記号表を示す。この式を高速紡糸に適用し、今回の実験条件に対して計算機シミュレーションを行った。計算法は、オイラー法（前進差分法）により、紡糸口から巻取点へ向かって逐次解く方法を用いた。この時、初期張力は未知数となる。従って、適当な初期張力を設定し、得られる巻取速度と所定の巻取速度の差から、新たな初期張力を補間法によって設定する。このようなフィードバックにより真の初期張力を決定した。

計算結果を実測値と同時に示したのが、図 5.11 ~ 5.13 である。測定値とシミュレーションによる細化曲線には、かなりのずれがある。急

激な細化という特異な現象のみられない 3000 m/min でもこのずれは存在し、特に 100 cm 前後で差は大きい。この不一致の原因として、次のような点が考えられる。

まず、粘度式 $\eta = A \exp\left(\frac{B}{T+273}\right)$ の係数に対する歪み速度の影響⁶⁸⁾がある。高速紡糸過程は歪み速度が高いが、Hill, Cuculo⁶⁸⁾ は、歪み速度が増加すると、粘性の活性化エネルギーが減少することを報告している。また、このような急激な細化に対し単なる粘性による変形は考え難く、弾性項の影響を考慮すれば細化が遅れる可能性もある。⁶⁶⁾ これがエントロピー弾性によるもの、すなわち分子の配向性に起因するものであれば、発熱による温度上昇の影響も考えられる。

紡糸速度による固化点の位置の移動の点でも、実測結果とシミュレーションでは大きく異なっている。実測では 3000 m/min から 6000 m/min で、図 5.8 に示したように 100 cm 近く紡糸線の上方へ移動するが、シミュレーションによる固化点（糸温度が 70°C に達する点）の紡糸速度依存性は小さく、3000 m/min から 6000 m/min で、わずかに 10 cm 上方へ移動するのみである。これより、実際の固化点は高速で紡糸するほど高温であることが予想される。これは、ガラス転移温度以上でも、結晶化が起こることにより粘度が急増するためだと考えられる。

5.3.2 急激な細化に関する考察

前節で示した紡糸過程中での糸の急激な細化と類似の現象として、necking が知られている。これとは別に、従来 PET の高速紡糸では、紡糸速度 5000 m/min 以上で配向結晶化が始まると推論されてきた。次に、この各々の観点からみた場合、特異な細化現象がどのように理解

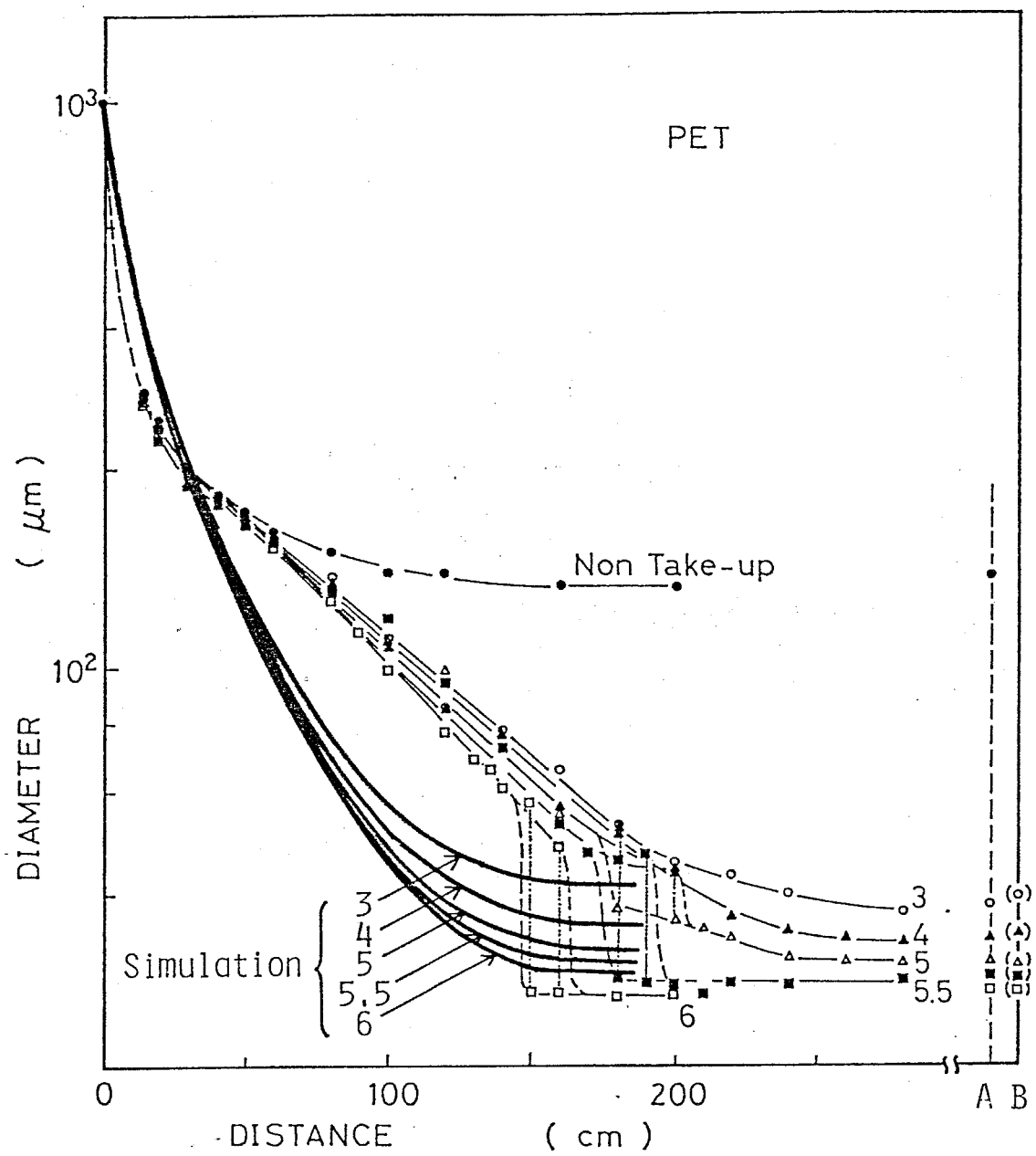


Fig.5.11 Comparison of diameter profiles simulated using Kase-Matsuo model against experimental data for PET observed at various take-up velocities (km/min).

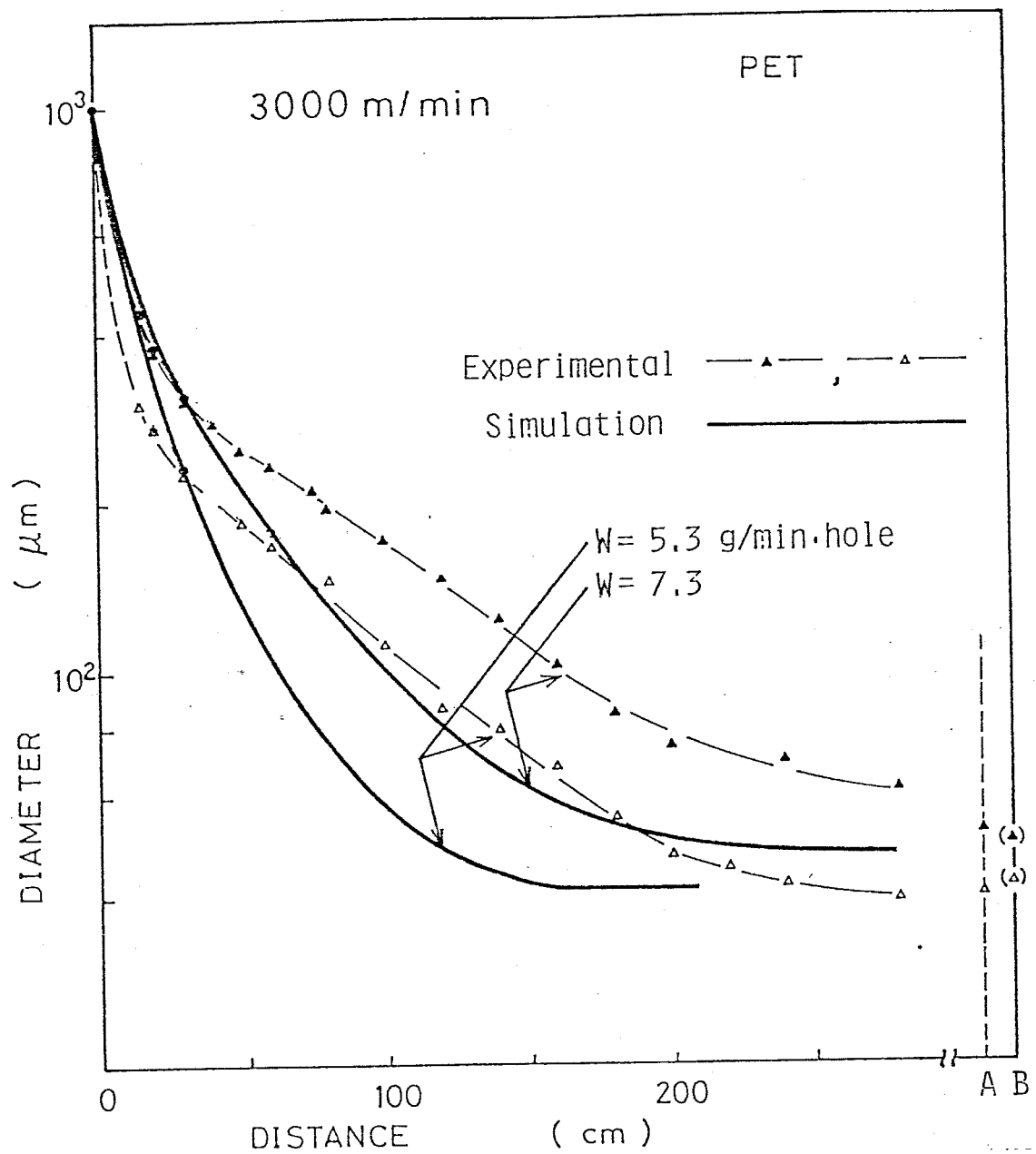


Fig.5.12 Comparison of diameter profiles simulated using Kase-Matsuo model against experimental data for PET at take-up velocity, 3000m/min and at two mass flow rates.

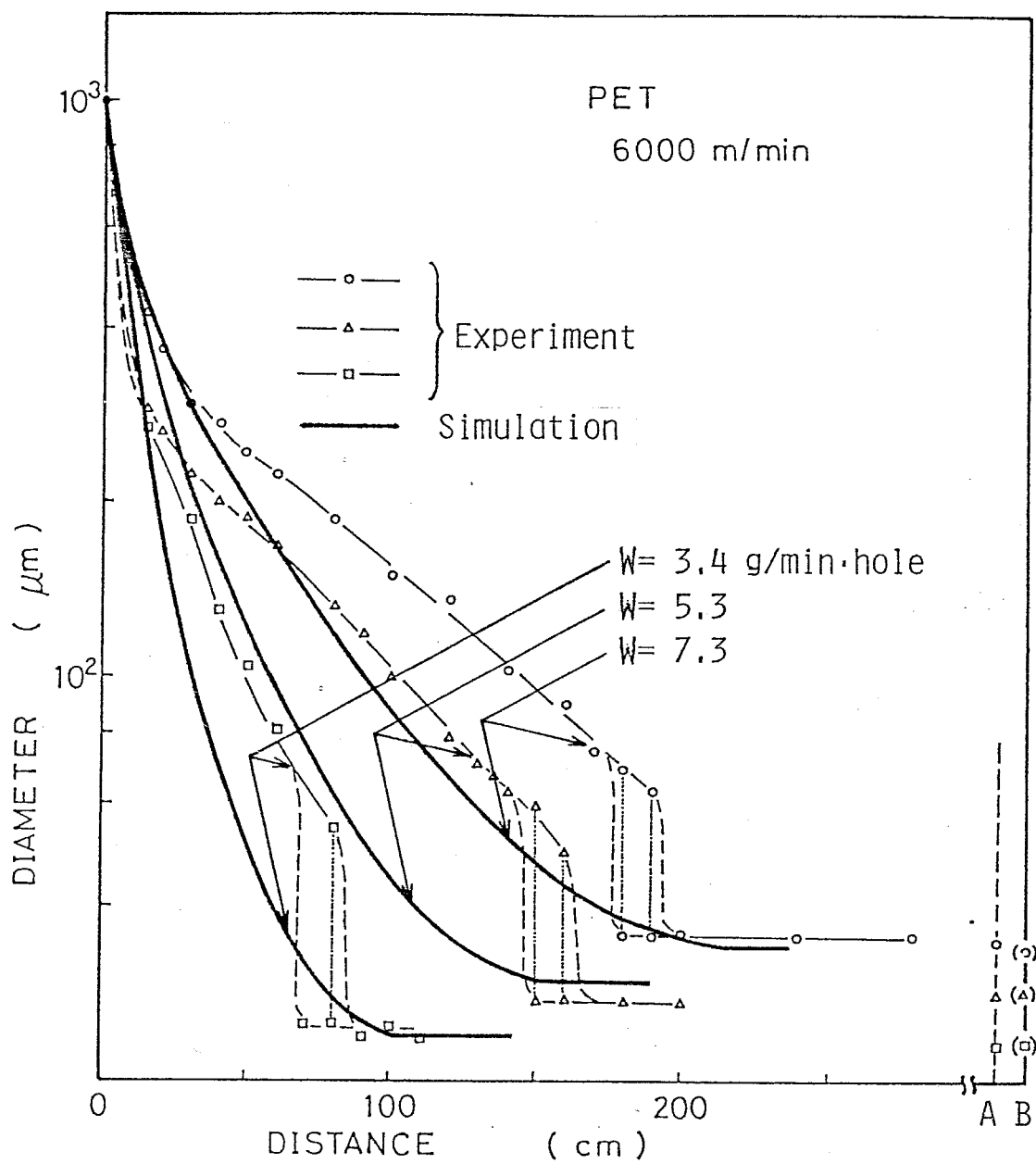


Fig.5.13 Comparison of diameter profiles simulated using Kase-Matsuo model against experimental data for PET observed at 6000m/min and three mass flow rates.

できるかについて考察する。

(a) 配向結晶化への考慮

「紡糸における高速化は冷却速度の増加につながる。それにもかかわらず結晶化が進行するのは、高速化による速度勾配の増加が分子配向を高め、結晶化速度の著しい増加を引き起こすためである。」というのが配向結晶化に対する基本的な概念である。しかし、紡糸過程という種々のパラメータが複雑に組み合わさる現象の中で、配向結晶化の影響を直観的に理解することは困難である。

ここではシミュレーションに配向結晶化の概念を導入し、5.2節で述べた紡糸過程での急激な細化と類似の現象がみられるかを検討する。

この考察では、妥当性を主に直径変化の実験値との一致性から検討するが、先に述べたように配向結晶化の起こらない 3000 m/min でも実験値とシミュレーションは一致していない。また配向による結晶化速度の変化、結晶化による粘性の変化などに関する知見も乏しく、議論は定性的にならざるをえない。ここでは、まず低速での細化曲線の不一致は粘度式によるものと仮定し、式の定数を変更して図5.14のように、ほぼ実験曲線と一致する結果を得た。ここで仮定された粘度式と従来使用していた汎名の式⁶⁵⁾は次の通りである。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{汎名の式} & \eta = 0.73 \exp\left(\frac{5300}{T+273}\right) \\ \text{変更した式} & \eta = 1.30 \exp\left(\frac{4400}{T+273}\right) \end{array} \right\} \text{----- (5.2)}$$

これらの関係は図5.15 のようになる。参考のために他の研究者の式^{62), 68), 69)}も加えてある。この式を使用すると図5.16 に示すように、 $W = 5.3$

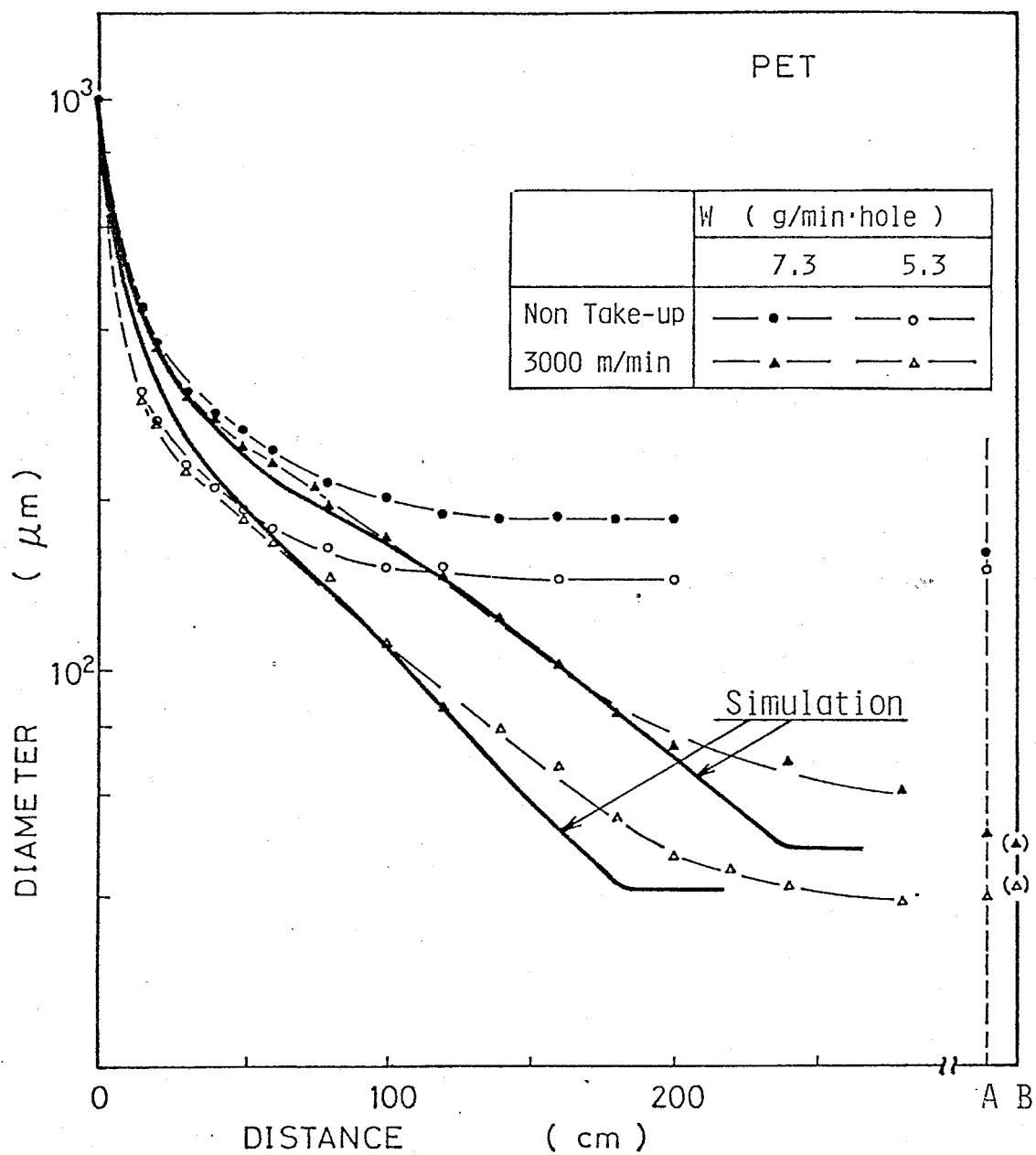


Fig.5.14 Comparison of diameter profiles simulated using modified viscosity equation against experimental diameter profiles for PET observed at 3000m/min.

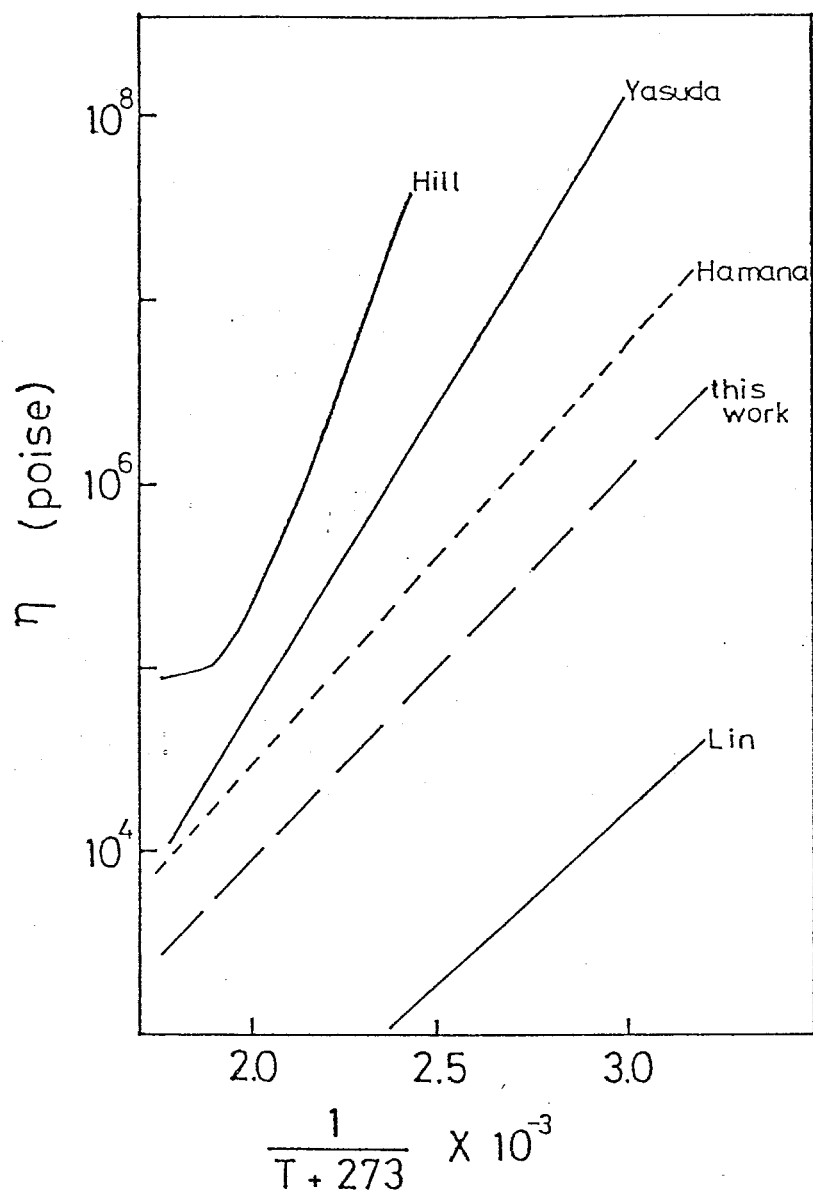


Fig.5.15 Temperature dependence of elongational viscosity for PET reported by many authors.

Hamana ; $[\eta] = 0.69$, $\eta = 0.73 \exp[5300/(T+273)]$

This work; $[\eta] = 0.72$, $\eta = 1.3 \exp[4400/(T+273)]$

Hill ; $[\eta] = 0.71$

Yasuda ; $[\eta] = 0.72$, $\eta = 0.0162 \exp[7754/(T+273)]$

Lin ; $[\eta] = 0.84$, $\eta = 0.0282 \exp[4375/(T+273)]$

g/min·hole , 3000 m/min で紡糸線の上方に現われる張力の最小値は、従来の粘度式の 73.0 dyne から 13.2 dyne となり、先に述べたように、紡糸線の上方では細化に対し自重の項が支配的であり、そのために紡糸速度の違いによる差が明確でなくなっていると考えられる。

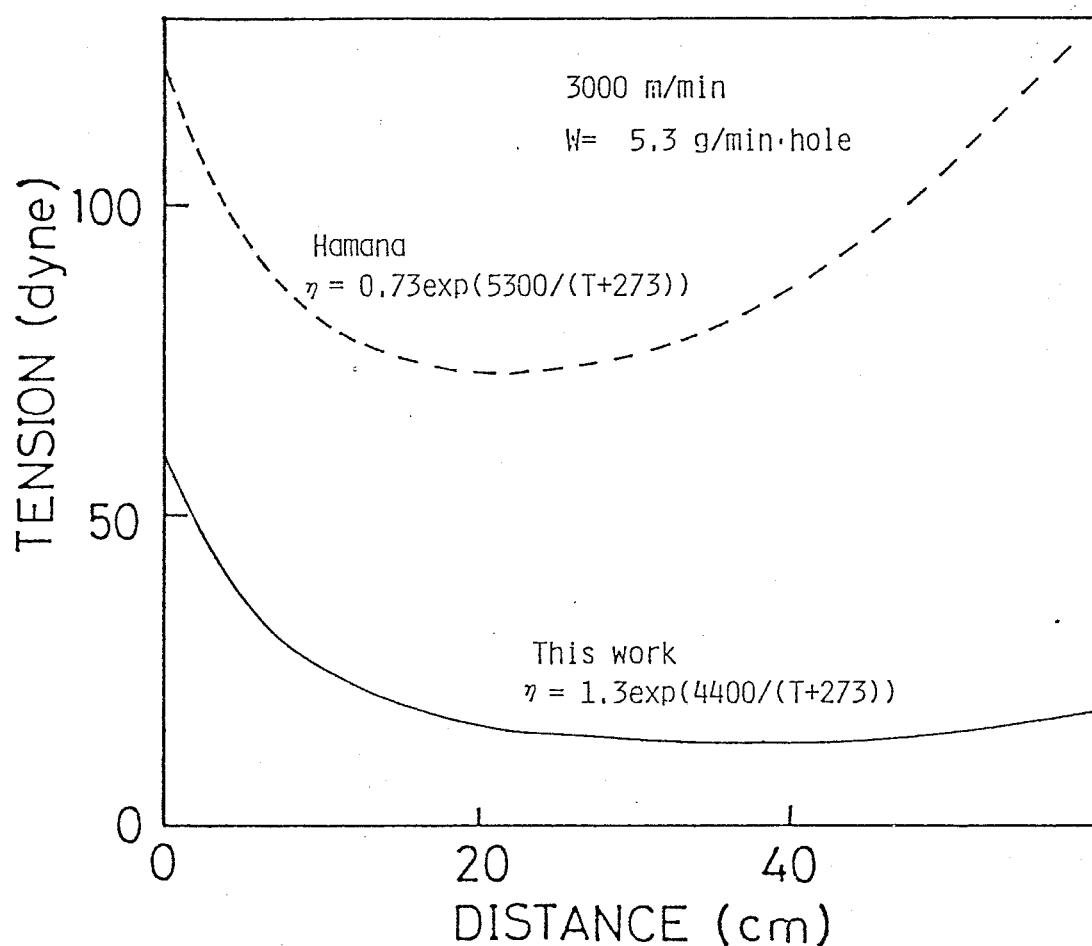


Fig.5.16 Comparison of tension profiles on the spin line computed using our new viscosity equation against that using Hamana's equation.

非等温結晶化について片山⁷⁰⁾は次式を与えた。

$$\left. \begin{aligned} X_c(t) &= 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t K(T) d\tau \right)^n \right] \\ K(T) &= \left[k(T) \right]^{\frac{1}{n}} \\ k(T) &= \frac{\ln 2}{\left[t_{1/2}(T) \right]^n} \end{aligned} \right\} \text{--- (5.3)}$$

この式は、無配向物の非等温過程における結晶化については、その有用性が確認されているが、配向物に関しても適用できるかは、今後の検討を要する問題である。

結晶化の half-time については Ziabicki⁷¹⁾が実験式を示し、また配向による影響を図 5.17 のように図式的に表わしている。

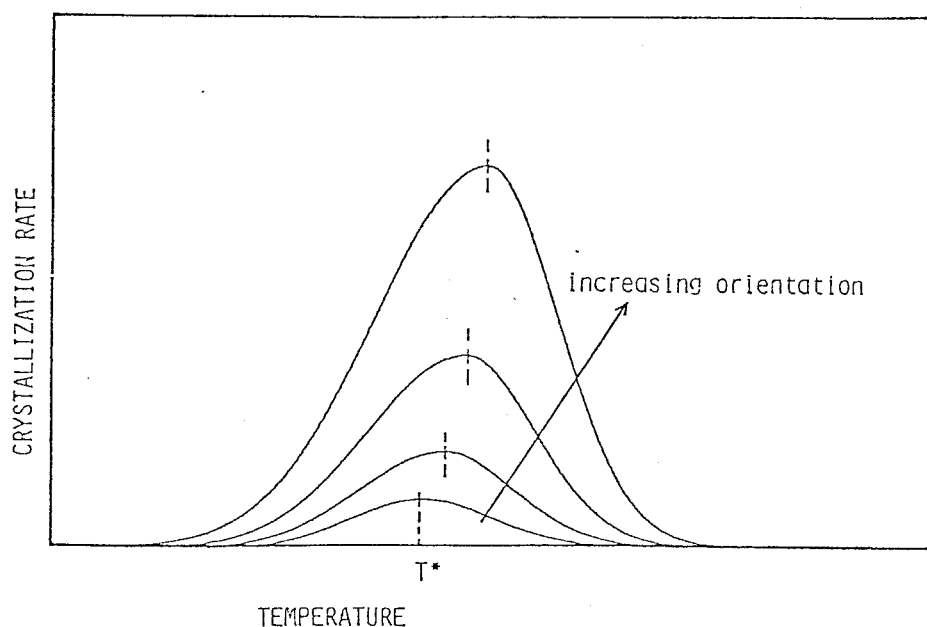


Fig.5.17 Schematic illustration of temperature dependence of crystallization rate under molecular orientation.

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{t_{1/2}} &= \frac{1}{t_{1/2}^*} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (T - T^*)^2}{\beta^2} \right] \exp (A \Delta n^B) \\ \beta &= \beta(T^*) \quad , \quad T^* = T^*(\Delta n) \end{aligned} \right\} \text{----- (5.4)}$$

配向については、西海⁷²⁾の複屈折発生の式を導入した金子⁶⁶⁾の方法により、次式を使用した。

$$\frac{d\Delta n}{dt} = C_{op} \frac{dV}{dx} - \frac{\Delta n}{\tau_M} \text{----- (5.5)}$$

結晶化速度に対する配向の効果については、Wasiak⁷³⁾が実験的に検討している。これは低配向物に限定されているが、シミュレーションにおいてパラメータを設定する際に、この結果を参考にした。また、(5.4)式では、全体の複屈折 Δn よりも、非晶配向因子 f_a 、又は非晶部の複屈折 Δn_a を使用すべきであるが、ここでは簡単化のため全体の複屈折を用いた。

ところで、結晶化が起こると粘度が上昇することが予想される。これは、いわゆる歪み硬化 (stress hardening) の概念である。この点には、次式のような指数則を適用した。

$$\eta(T, X_c) = A \exp \left(\frac{B}{T + 273} \right) \cdot \exp (a X_c^b) \text{----- (5.6)}$$

また、結晶化により発熱が起こるため、熱収支の式にこの項を加える必要がある。以上の点を考慮し、配向結晶化の概念を導入したシミュレーションを行う。

上に述べたように、シミュレーションに用いるパラメータには任意なものが多く、定性的な議論しかできない。この方法をさらに定量的な段階に進めるためには次のような検討が必要である。まず、高速紡糸過程での温度変化の測定から、粘度の温度、歪み速度に関する実験式、複屈折変化から歪み光学係数を求める必要があり、また、結晶化速度の配向度依存性、高速変形時のポリマー流体の粘弾性的挙動などに関し、基礎実験による検討も必要である。

配向結晶化を含む紡糸シミュレーションの基本式は、次の通りである。

$$\left. \begin{aligned}
 \text{力平衡の式} \quad \frac{dF}{dx} &= W \left(\frac{dV}{dx} - \frac{g}{V} \right) + \pi D \tau_f \\
 \text{レオロジーの式} \quad \frac{dV}{dx} &= \frac{F \rho V}{\eta W} \\
 \text{熱収支の式} \quad \frac{dX_c}{dx} &= \frac{C_p}{\Delta H} \frac{dT}{dx} + \frac{4h}{\Delta H D \rho V} (T - T_s) \\
 \text{複屈折の式} \quad \frac{d\Delta n}{dx} &= \frac{C_{op}}{V} \frac{dV}{dx} - \frac{\Delta n}{V \tau_M} \\
 \text{結晶化の式} \quad \frac{X_c}{X_\infty} &= 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t k(T(\tau) \cdot \Delta n) d\tau \right)^n \right]
 \end{aligned} \right\} \text{--- (5.7)}$$

結晶化速度の配向度依存性、粘度の結晶化度依存性などに適当なパラメータを代入すると、結晶化の始まる紡糸速度が実験結果と一致するシミュレーションができる。

図5.18, 5.19に、この配向結晶化の影響を含むシミュレーションの結果を実測値と同時に示す。この時、結晶化が起こる場合は、固化点が上方に移動する点。また吐出量による固化点の変化などは、実験結果と良

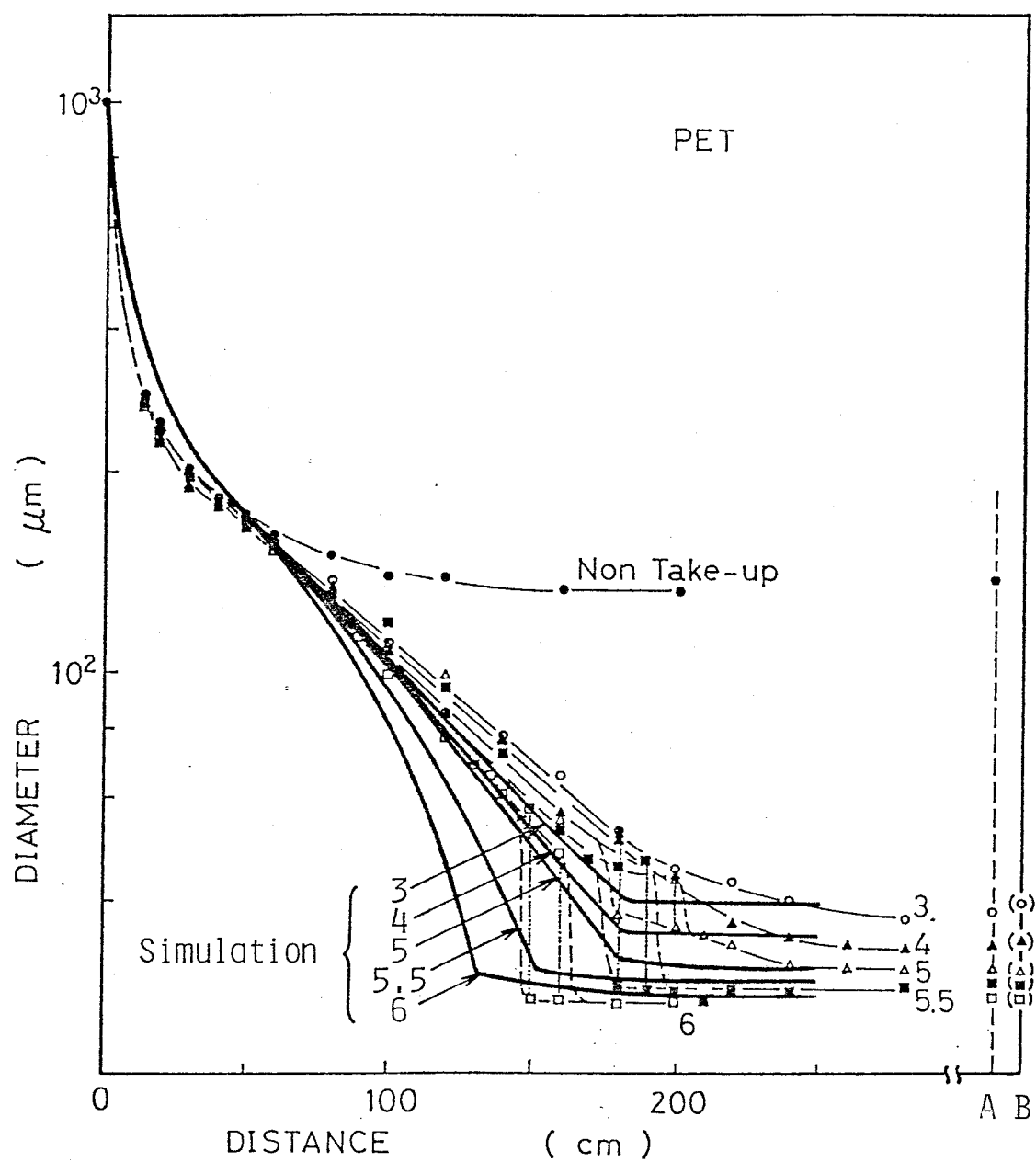


Fig.5.18 Comparison of diameter profiles computed by the new method considering the orientation-induced crystallization and stress hardening effects against experimental data for PET spun at various take-up velocities (km/min).

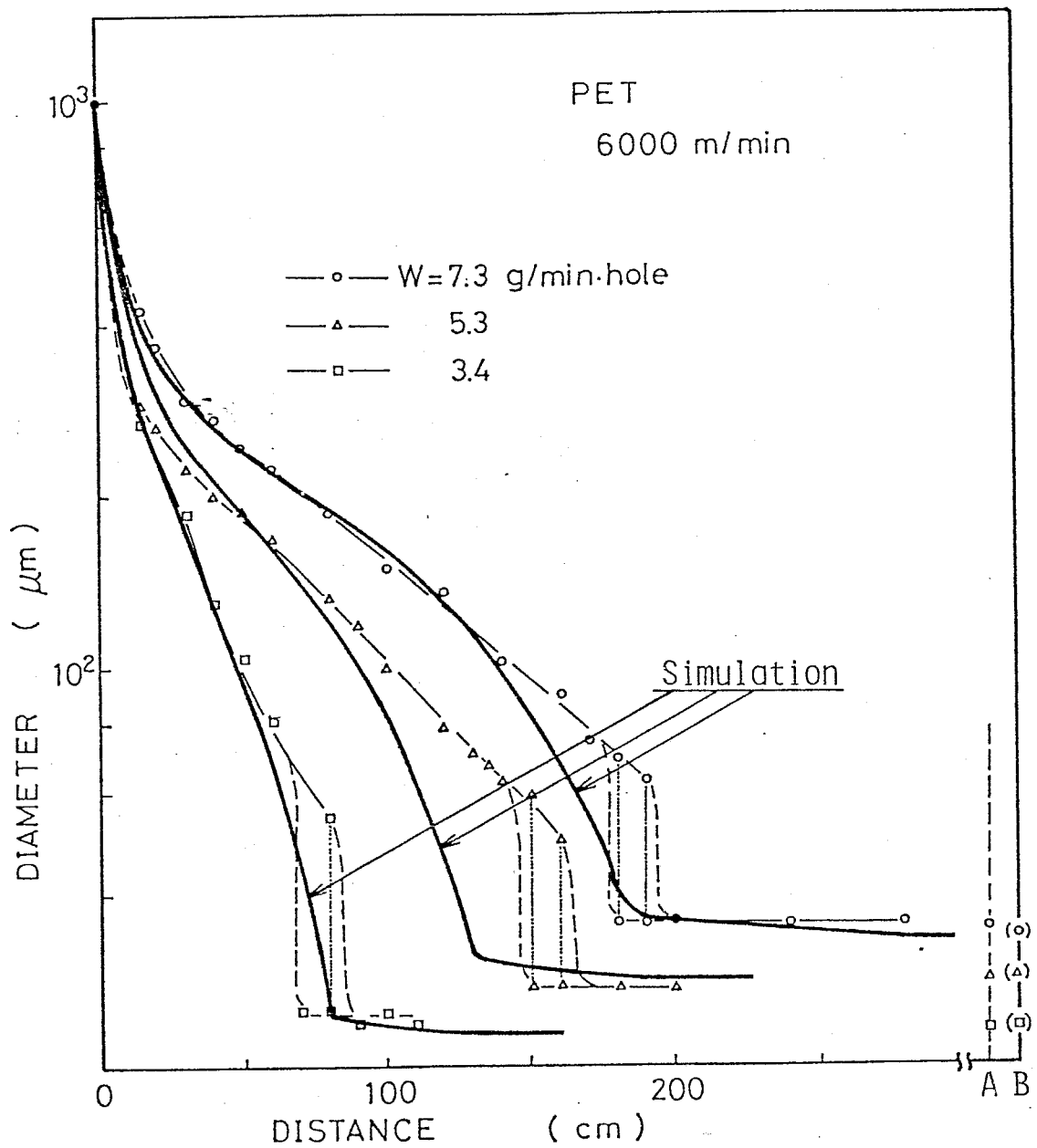


Fig.5.19 Comparison of diameter profiles computed by the new method considering the orientation-induced crystallization and stress hardening effects against experimental data for PET observed at 6000m/min.

く一致する。また結晶化が起こる場合、特に高速で固化点直前の速度勾配はかなり大きい。速度勾配のステップ的增加のような挙動にはならない。これは粘度は減少しないためであり、予想された結果である。また結晶化度は、設定した最大値まで増加してしまう。表5.2は、計算に用いた種々のパラメータを具体的に示したものである。図5.20に、この条件での初期張力と紡糸速度の関係を示す。配向結晶化の起こる5000 m/min以上で初期張力が急激に増加していることがわかる。図5.21に一例として 6000 m/min, $W = 5.3 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ について、直径の他

Birefringence

$$C_{op} = 0.53$$

Crystallization rate

$$\frac{1}{t_{1/2}} = \frac{1}{t_{1/2}^*} \exp\left(\frac{-4 \cdot \ln 2 \cdot (T - T^*)^2}{\beta^2}\right) \exp(4000 \Delta n^2)$$

$$T^* = 190 + 75 \frac{\Delta n}{\Delta n_{cm}} \quad \Delta n_{cm} : \text{intrinsic birefringence}$$

$$\beta = \frac{265 - T^*}{1.2} \quad (T > T^*)$$

$$\beta = \frac{T^* - 70}{1.2} \quad (T < T^*)$$

$$n = 1$$

$$X_{C\infty} = 50\%$$

Stress hardening

$$\eta = 1.3 \exp\left(\frac{4400}{T + 273}\right) \exp(2^{18} X_C^{16})$$

Table 5.2 Practical values and equations used for the new simulation model.

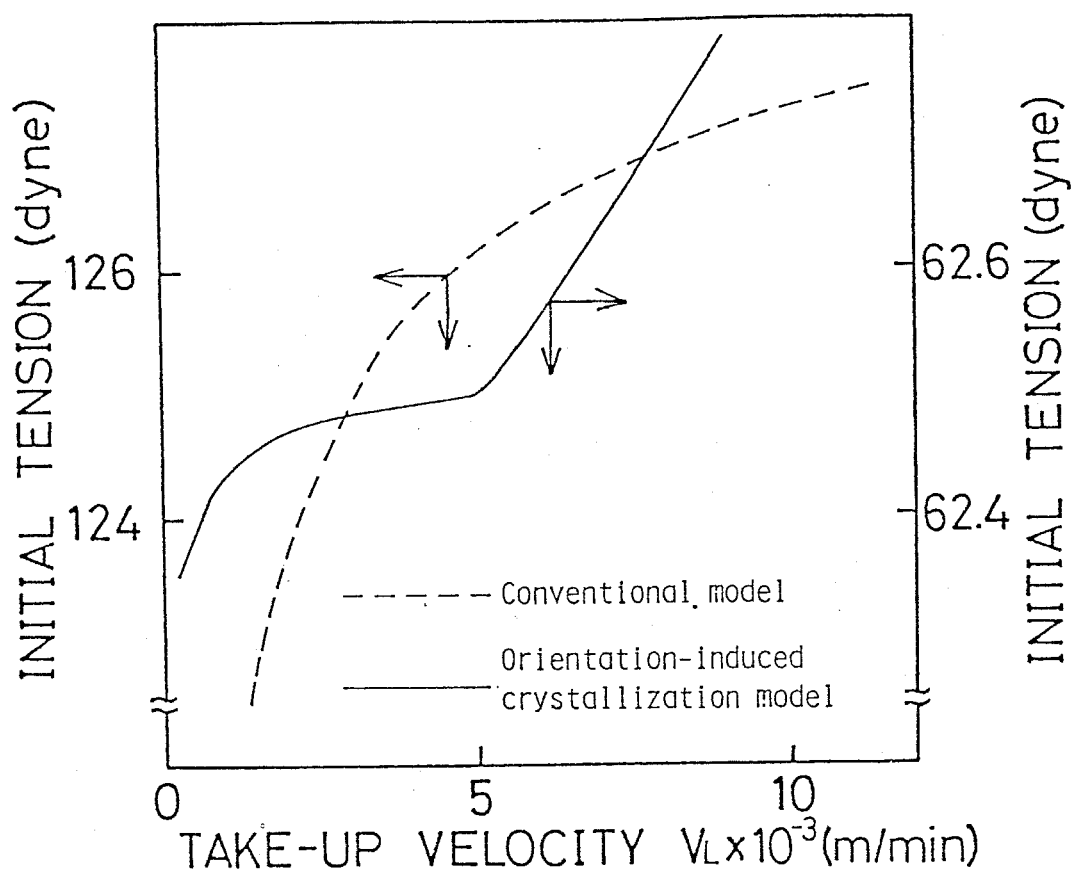


Fig.5.20 Relation between computed initial spinning tension and take-up velocity. Above 5000m/min, orientation-induced crystallization causes remarkable increase in the initial spinning tension.

に、温度、複屈折、結晶化度の変化のシミュレーションの結果を示す。紡糸線の 100 cm あたりから徐々に複屈折の増加が著しくなり、その後 115 cm あたりで、この複屈折の増加による結晶化速度の増加のため、急激に結晶化が始まる。この点で温度は上昇し、また速度勾配はこの直後から小さくなる。このようなドラスティックな結晶化や発熱の挙動は非常に特異なものである。すなわち、一般的には、冷却過程での結晶化

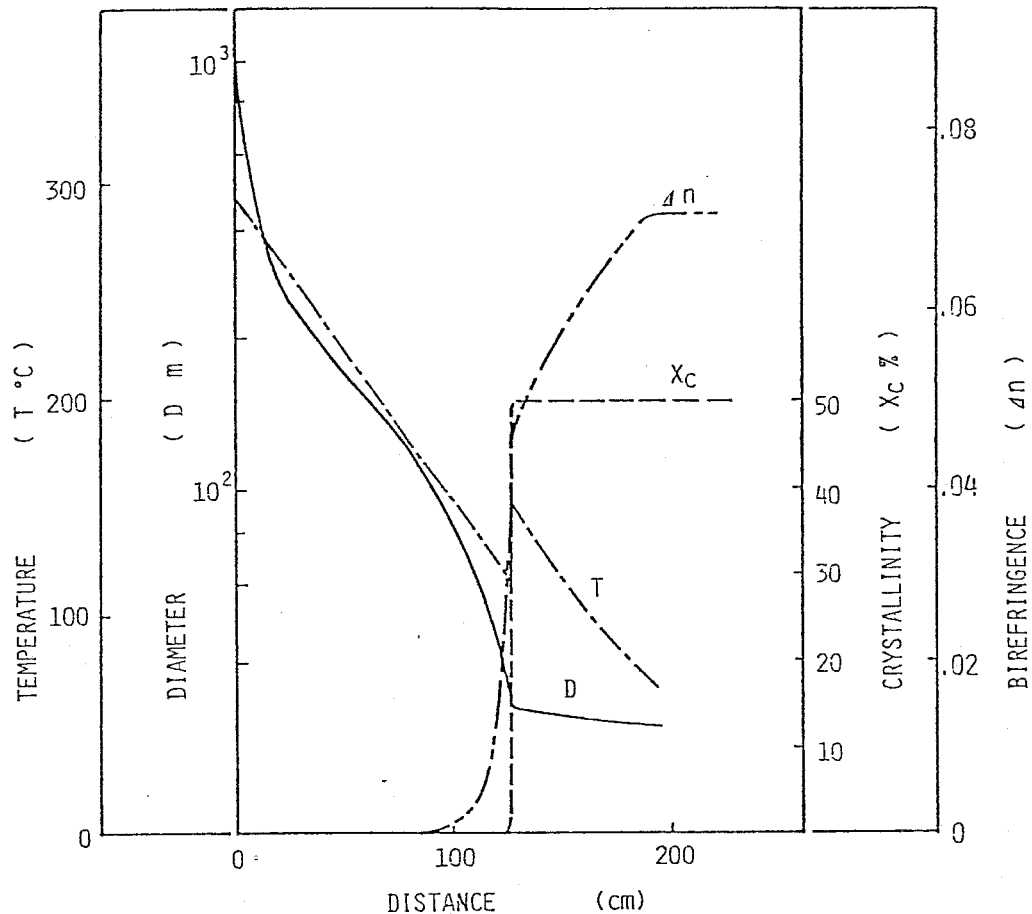


Fig.5.21 Simulated profiles of diameter (D), temperature (T), birefringence (Δn) and crystallinity (X_c) on the spin line.

では温度変化にはプラトーが観察される。⁷⁰⁾ 降温過程では結晶化速度が最大となる温度より高温で結晶化が起こる。従って、結晶化に伴う発熱による温度上昇は結晶化速度の減少につながり、発熱量が減少する。そして温度は降下するため再び結晶化速度が増加する。このようにして、冷却速度と結晶化による発熱量が釣り合う温度で結晶化が進行するため、温度はほとんど変化せず一定値を示すことになる。ところが、PETの高速紡糸過程における配向結晶化では、結晶化速度の配向度依存性が、

非常に大きい。無配向物の結晶化速度が最大となる温度 190°C を通過する段階ではまだ配向度が低いため結晶化は起こらないが、さらに温度が低下しても配向度が増加するため、結晶化速度は増加を続ける。このように図式的に示したのが図 5.22 である。結晶化が進むと発熱により冷却速度は減少するが、この温度域では高温の方が結晶化速度が大きい。ため、冷却の遅れや温度の上昇により結晶化はますます進行し、発熱量も増える。このような相乗作用により急激な結晶化が起こることになる。

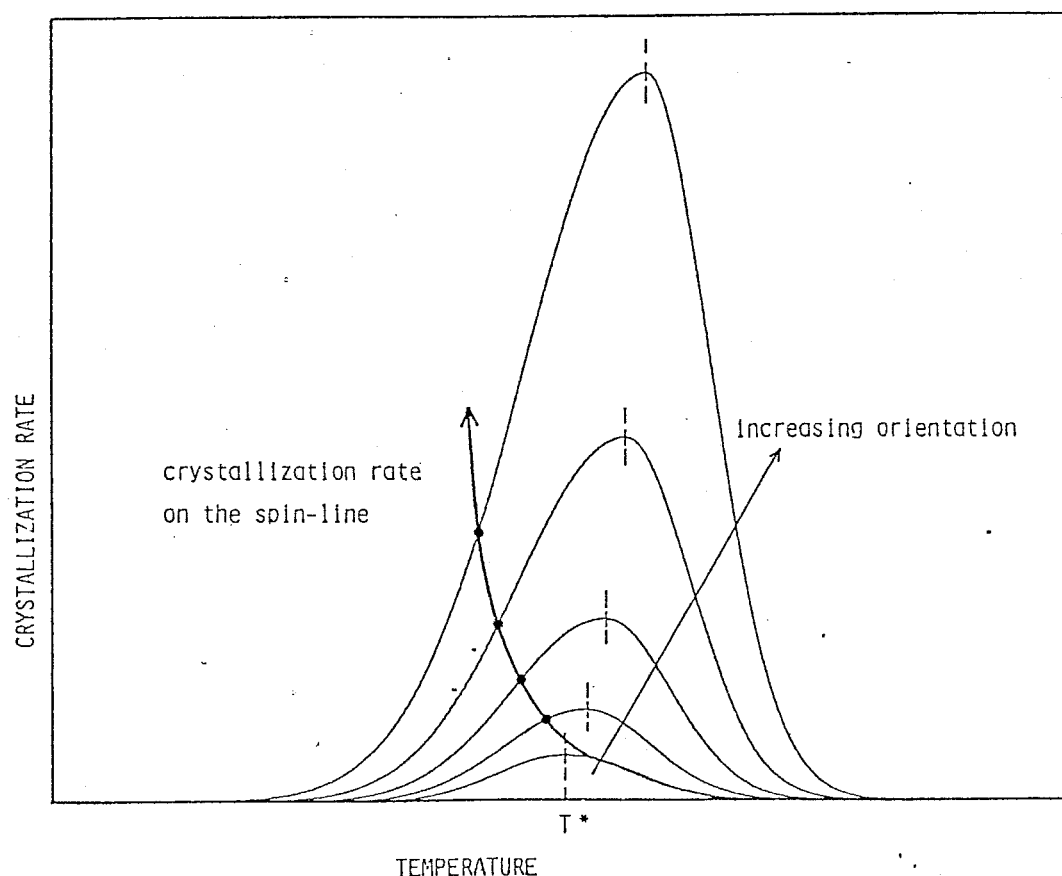


Fig.5.22 Schematic illustration of temperature dependence of crystallization rate on the spin line. Crystallization rate increases with the increase in molecular orientation on the spin line.

粘度は結晶化度に対し指数関数的に増加することを仮定しているため、結晶化が進むと高粘度になり、速度勾配が急激に小さくなる。

シミュレーションでは、上に述べたような機構で配向結晶化が進行するが、実際には2章で述べたように非晶相の中で配向の高い部分から選択的に結晶化することを考えると、結晶化の進行に伴い非晶配向が低下し、結晶化速度が減少するという逆の作用を持つ因子も考えられ、図5.22の変化は、よりおたやかなものになるものと思われる。高速紡糸過程での糸の温度の測定はかなり困難で、今回は実験できなかった。Perez⁴⁸⁾、松井⁷⁴⁾らがこの測定を行っており、急激な細化の起こる温度は100～150℃あたりであることを示している。シミュレーションによる温度変化と直径変化の対応からみても、この温度付近で配向結晶化が起きているものと思われる。このような、降温過程で、結晶化速度が最大となる温度以下で起こる結晶化という挙動は、他の糸ではみられない非常に特異なもので、このような観点からの紡糸過程に関する検討が、今後非常に重要な問題となるだろう。

ところで、neckingを伴う延伸に関し、Thompson⁷⁵⁾は興味深い説明を行っている。すなわち、PET繊維の延伸機上での細化挙動について理論的に解析し、延伸温度と張力について図5.23のような関係を示した。この場合、延伸温度を下げると、A-B-C-Dのような過程では急激な細化が生じ、E-F-Gの過程では、細化は徐々に進むと考えられる。紡糸線上でポリマーは温度降下するとともに、速度勾配、すなわち延伸比も逐次変化する。紡糸過程に対し延伸機と同様な考えができると仮定すれば、B点のような臨界点を通過する時に急激な細化が起こることになる。すなわち、急激な細化の起こる条件は、温度、速度勾配、応力に依存するものと考えられる。この理論では過程を準平衡論的に扱っ

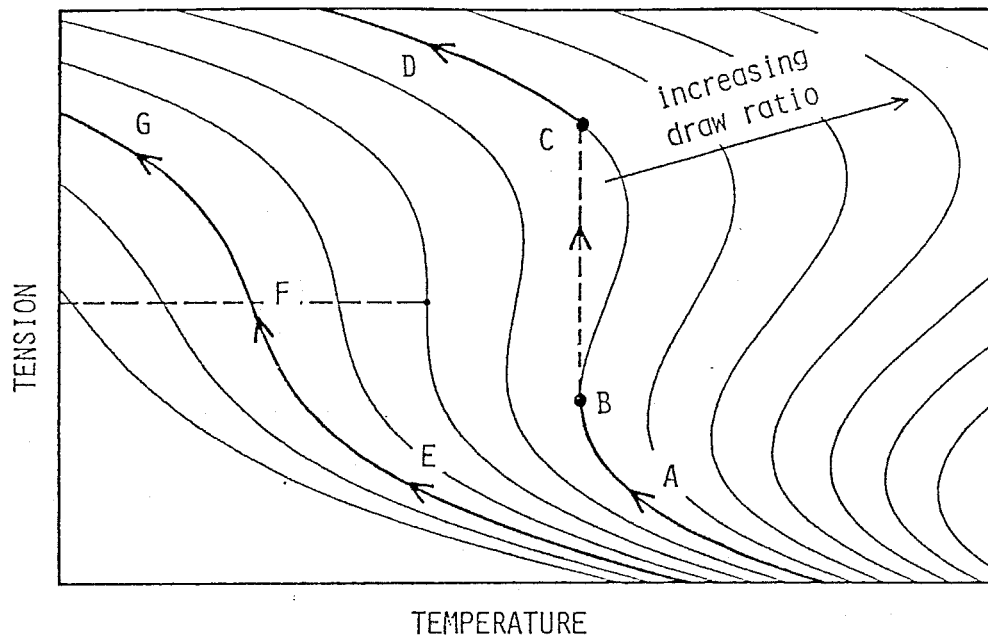


Fig.5.23 Diagram of the relation between tension-temperature-draw ratio on the drawing machine calculated by Thompson.

ており、ある条件に対して安定な挙動を求めるだけで、実際の細化曲線を計算しているわけではない。しかし、弾性歪みに対応した結晶化が瞬間的に起こり、これに伴って粘度が増加するという Thompson の仮定は、先に述べた配向結晶化を含むシミュレーションとほぼ同一の考え方に基いている。従って、図 5.20 で述べた結晶化の始まる速度を境に初期張力が急激に増加する挙動と、図 5.23 の B 点を臨界点とする張力の急激な変化という共通の現象がみられるのだらう。

(b) necking への考慮

テンシロンで繊維を延伸する際にみられる necking 現象についてはかなり研究されている。^{例は 76)} PET については、低温、高延伸速度、延伸前の繊維の複雑折が低いなどの場合、necking が起こりやすいとさ

れている。しかし、このような準静的な挙動から紡糸過程という高速の変形過程を議論することは無理がある。

Smith⁷⁷⁾ は高速延伸機上での PET の延伸の模擬実験として、繊維に応力を加えた場合の時間と伸度の関係を数ミリ秒のオーダーで求め、ある応力を与えても伸長を開始するまでには一定の遅れ時間があり、その時間は温度が低く、応力が低いほど長いことを示した。そして、necking 現象は、与えられた応力に対し分子のネットワークが平衡になるよりも速い変形を強いられるために発生するとしている。この理論を高速紡糸過程に適用すると、紡糸過程での急激な細化について、次のような解釈が考えられる。まず遅れ時間 (delay time : t_d) の逆数 $1/t_d$ は、その時の温度と応力に対応した歪み速度の限界を表わすことになる。 $d\varepsilon/dt = dV/dx$ により、速度勾配と $1/t_d$ の関係を考えると、図 5.24 (a) に図式的に示すように $1/t_d$ を速度勾配が上まわるような条件下で、necking が発生するという考え方ができる。ところで、先に述べたように従来得られていた粘度式でシミュレーションを行うと、結晶化の起こらない 3000 m/min でも実測値は計算の細化曲線とかなりのずれがあり、紡糸線の間以後で細化が遅れている。この点も考慮に入れると、次のような考え方も可能であろう。やはり図式的に図 5.24 (b) に示すように、低速の場合でも速度勾配は $1/t_d$ を上まわり、固化点までこの状態が継続する。一方、高速の場合、速度勾配は一度 $1/t_d$ を上まわった後、高い紡糸応力により $1/t_d$ の減少が少ないため再び $1/t_d$ 以下になり、ここで necking が発生することになる。

PET の高速紡糸過程において、因果関係はともかく、急激な細化が起こる場合は同時に結晶化も起きている。しかし、このうちどちらが主な要因となってこの現象が起こっているのか、すなわち配向結晶化が

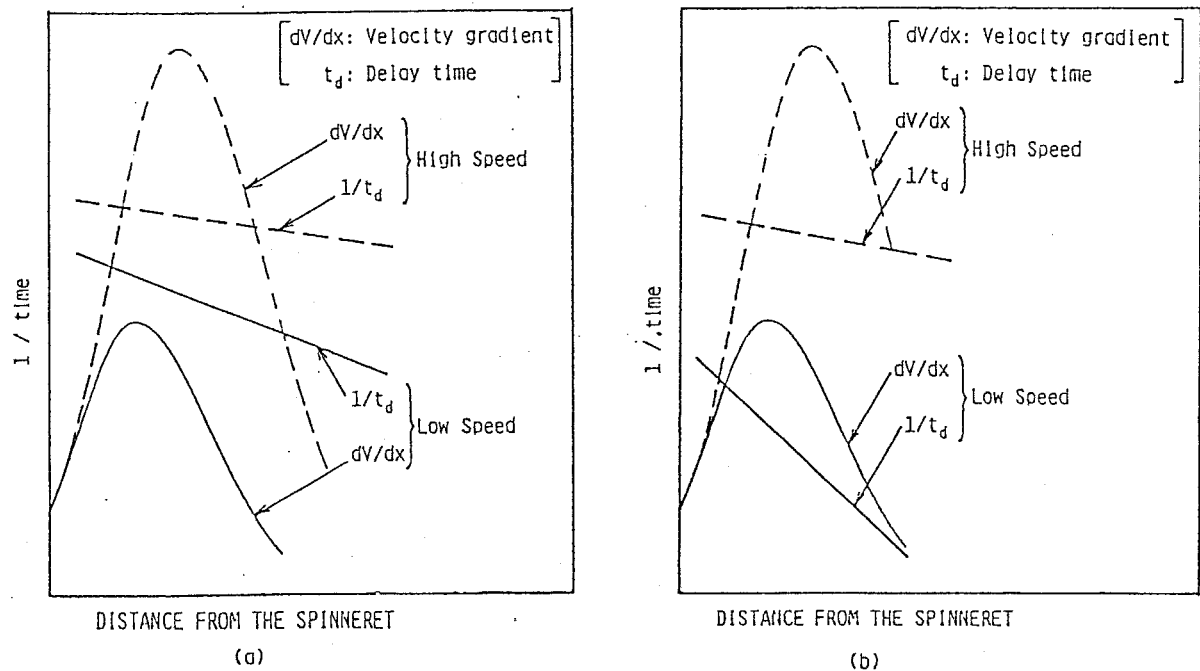


Fig.5.24 Schematic diagrams of relationship between velocity gradient and delay time for low and high speed spinning.

起こったために急激な細化をするのか - または necking が先に起こり、それに誘発されて配向結晶化するかは、高速紡糸過程を理解する上で、また繊維構造制御の手段として高速紡糸を利用する上で最も重要な問題の一つであろう。

この際、次のような諸点に注目すべきだろう。まず necking が主体だと考えると非晶性ポリマーの紡糸の際にも急激な細化が観察される場合が出てくるはずである。また、PET とポリエステルエーテルで、necking の生じる速度が大幅に異なっているが、これをポリマーの粘弾性的挙動やガラス転移温度などから解釈できるかも問題となる。図5.25は高速紡糸繊維の複屈折を紡糸速度に対してプロットしたものである。縦軸は到達する絶対値の最大値で規準化してある。ポリプロピレン、ポリエステルエーテル、PET などの結晶性ポリマーでは複屈折は紡糸速

度に対してS字型のカーブを描いて増加するのに対し、非晶性ポリマーのポリスチレンは紡糸速度に対して直線状に増加しており、明らかにこれだけ挙動が異なっている。この原因として、ポリスチレンの後屈折は側鎖のベンゼン環の分子鎖軸に対する配置に大きく左右されるという特殊性も考えられるが、図5.25の結果から、配向結晶化を無視して急激な細化の現象をとらえるのは多少無理があるように思われ、配向結晶化と necking が競合する次のような機構も考えられる。

まず配向の増加により結晶化が始まる。これをきっかけに、何らかの理由により糸は伸ばされやすい状態になり、速度勾配が急激に増加する。

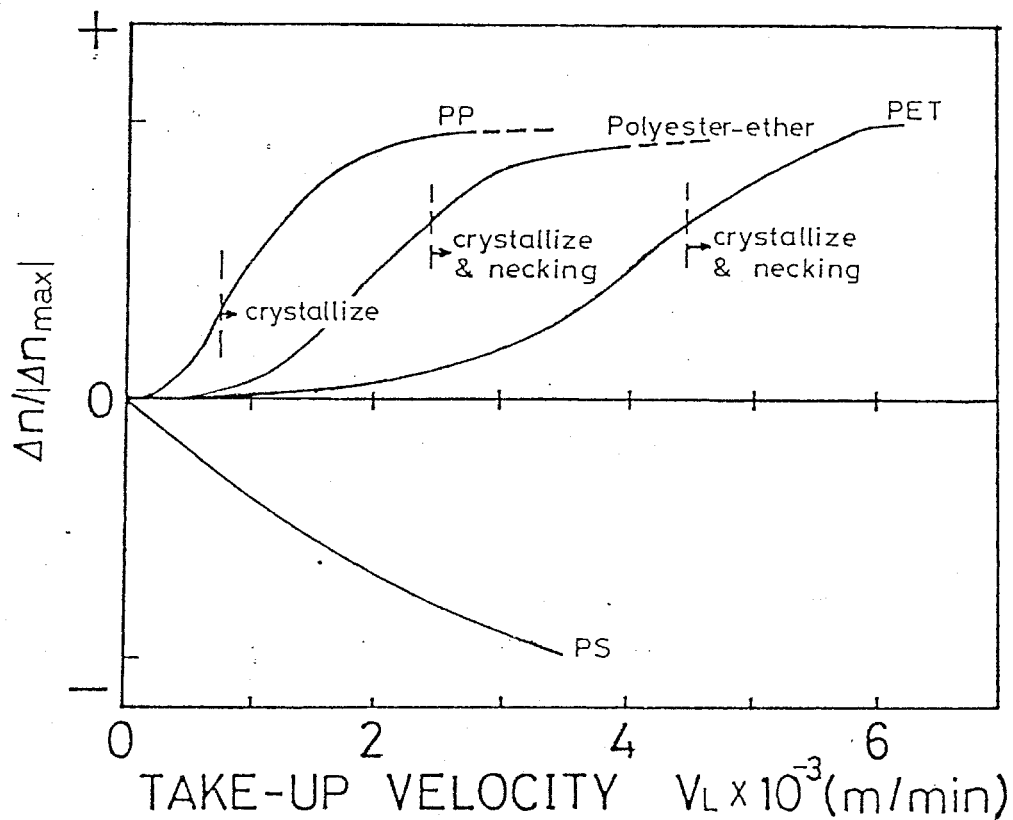


Fig.5.25 Take-up velocity dependence of relative birefringence ($\Delta n/|\Delta n_{\max}|$) for various polymers. $\Delta n_{\max}$ is the maximum birefringence obtained at high speed spinning.

これに伴う配向の増加がさらに結晶化を促進する。この後、結晶化による粘度の増加が起こり糸は固化する。

以上、紡糸過程中的での急激な細化という特異な現象について、配向結晶化、necking などの面から検討してみた。しかし現在の段階ではまだ種々の解釈の可能性が残されていて判断はつけがたく、さらに実験的検討を加える必要があると思われる。

5. 4 高速紡糸過程中的での構造発生について

2~4章で述べたように、PETの高速紡糸においては、紡糸速度の増加に伴い 5000, 7000 m/min を境に得られる繊維の構造は大きな変化を示す。

1000 ~ 4000 m/min は、いわゆる未延伸繊維から POY (Partially Oriented Yarn) ままで得られる領域である。この速度範囲では紡糸過程における急冷効果により結晶化は進行せず、得られる繊維は非晶性である。1000 m/min あたりの低速では分子の熱運動による緩和が支配的で繊維はほとんど無配向、無定形状態で巻取られる。しかし、紡糸速度が増すと伸長変形下の速度勾配により配向し、分子鎖の凝集が起こり配向中間相が形成され、熱処理に対する挙動などが無定形のものとは異なってくる。この速度範囲では紡糸過程での細化はなだらかに進む。

5000 m/min を越えると巻取り繊維は結晶性を示すようになる。従来この紡糸速度で起こる結晶化は、高い速度勾配により生じる分子配向が結晶化速度を著しく増大させ、この効果が高速化による糸糸の急冷効果をしのぐ、いわゆる配向結晶化であると解釈されてきた。しかし、この概念の中では、逆に結晶化による発熱やポリマーの粘度特性の変化が、

紡糸過程での冷却や細化に与える影響については、十分な検討はなされていない。今回の研究で、 5000 m/min 以上では紡糸過程で糸の急激な細化が起こっていることが見出され、この特異な現象をふまえて、従来の配向結晶化の概念を改善し、紡糸過程における構造発生について再検討する必要があると思われる。

紡糸口を出た直後の細化の初期の段階ではポリマーの直径変化に紡糸速度依存性はほとんどなく、自然落下に近い状態で変形が進む。この時温度はまだ高いため熱運動による緩和の効果が大きく、分子はほとんど配向していないと考えられる。この後、細化曲線に紡糸速度依存性が現われ始め、さらに下方に進むと急激な細化が起こる。この現象が発生する際の糸の速度は $1500 \sim 3000 \text{ m/min}$ 程度で、また十分な配向を持っていないことが推察される。急激な細化における速度勾配は例えば吐出量 5.3 g/min-hole の 6000 m/min でおよそ 1000 sec^{-1} であり、従来の紡糸シミュレーションでは、この条件で紡糸線上での速度勾配の最大値が 120 sec^{-1} であるのと比較すると、桁違いに大きい。急激な細化の起こる原因についてはまだ不明だが、ここで配向度や結晶化度の急激な増加が起こっていることは間違いないであろう。この変化は糸の速度が速いため、非常に短い時間で起こる。例えば平均速度 3000 m/min で 5 cm の領域を通過する時間は 1 msec である。先に述べたように、急激な細化の起こる温度は $100 \sim 150^\circ\text{C}$ であることが予想されるが、これは結晶化速度が最大となる温度よりかなり低い。冷却過程でのこのような現象は特異なものだが、結晶化速度の配向度依存性が非常に大きい場合には起こりうるものと解釈される。相変化による発熱を考慮すると、この特異性により結晶化は自己増殖型となり、ごく短時間のうちに進行することになる。これは、急激な細化によるミリ・秒のオーダー

での構造発生という概念と対応する。

ところで、従来 PET 未延伸繊維の延伸工程では 80°C 前後での necking 延伸により結晶性・配向性を高めているのに比べると、高速紡糸繊維の結晶化温度 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ はかなり高い。高速紡糸過程における急激な細化と延伸工程の necking が同じ機構に基づく現象であるか否かは今後の検討を要するが、この構造発生の起こる温度の差から種々の高速紡糸繊維の構造・物性の特徴が現われるものと思われる。前述したような状態での配向結晶化における核生成や結晶成長などの機構に関する知見は乏しく断言はできないが、大きな結晶サイズや、高結晶配向・低非晶配向については、次のような解釈が考えられる。まず配向結晶化の過程では、繊維軸方向に配向した核が発生し、これにまわりの分子鎖が付加して結晶が成長すると考えると、核に対する傾きの小さい、すなわち繊維軸方向に配向した分子鎖から選択的に結晶核に取り込まれる。この際、高温で分子の運動性が高い状態で結晶化すると、より配向性の低い分子鎖まで容易に結晶核に引き込まれるため、結果として非晶相には低配向の分子が多く残る。結晶相の配向は核の配向に依存するためかなり高い。そして、この結晶成長の容易さが大きな結晶サイズに結びつくものと思われる。先に配向結晶化が短時間で起こる場合の発熱による温度上昇を予想したが、これは核生成よりも分子鎖の拡散を助長し、やはり大きな結晶サイズにつながる。結晶厚に関しては、熱力学的にも高温での結晶化の方が厚みが増すことが知られている。

ところで、このような急激な細化においてはポリマーに剪断力が働くと考えられる。小角 X 線回折像の解析から得られた微細構造モデルで微結晶が斜めに配列しているのは、この剪断力によるものという解釈もできる。この剪断力に影響を与える因子として急冷により発生する繊維断

面内の温度分布が考えられるが、この点については後で述べる。

急激な細化が完了した後、繊維の直径はほとんど変化しない。この領域では温度がまだガラス転移点に達していないため非晶の緩和が起こり、⁷⁸⁾ 低非晶配向につながる⁷⁸⁾とする考察と、これとは逆に、高速紡糸特有の⁷⁴⁾高い空気抵抗と慣性力により、繊維が冷延伸されるという⁷⁴⁾考察が存在する。後者に関し、力平衡の式 (cf. 式 (5.1)) を積分形に書き直すと次式が得られる。

$$F_x = F_0 + W(V_x - V_0) - Wg \int_0^x \frac{dx}{V} + \pi \int_0^x D \tau_f dx \quad \text{-----} (5.8)$$

この中で右辺の第一項、初期張力と、第三項、重力は、高速紡糸ではその寄与が小さく無視できる。従って、

$$F_x \doteq W(V_x - V_0) + \pi \int_0^x D \tau_f dx \quad \text{-----} (5.9)$$

この式の右辺第一項は慣性力 (F_{inert})、第二項は空気抵抗 (F_{air}) である。固化点以後では、

$$F_{inert} = W(V_L - V_0) \doteq W V_L \quad (\because V_L \gg V_0) \quad \text{-----} (5.10)$$

$$\sigma_{inert} = \frac{F_{inert}}{A} = \rho V_L^2 \quad \text{-----} (5.11)$$

また、固化点から測定点までの距離を ΔL_x とおけば、

$$F_{air} = \pi D_L \tau_f \Delta L_x \quad \text{-----} (5.12)$$

$$\sigma_{air} = \frac{F_{air}}{A} = 4.1 \times 10^{-4} W^{-0.81} V_L^{2.2} \cdot \Delta L_x \quad \text{-----} (5.13)$$

表5.3は、6000 m/min, 9000 m/min について概算した紡糸応力である。 ΔL_x として 150 cm を仮定した。これに対し、6000 m/min, $W=5.5$ g/min-hole の条件下での巻取点での実測張力は 3.3 kg/mm^2 で、比較的良く一致している。図5.26は 6000 m/min の繊維を種々の温度に昇温して得た応力-歪み曲線から求めた降伏応力をプロットしたものである。紡糸応力は吐出量に大きく依存するが、図5.26と表5.3の対比から 6000 m/min では低吐出量の場合、また 9000 m/min では、本研究で中心として扱った $W=5.78 \text{ g/min-hole}$ 程度でも応力は 10 kg/mm^2 前後になり、これは 6000 m/min の繊維の 80°C の降伏応力に相当し、繊維は固化後に冷延伸を受ける可能性がある。

このような冷延伸効果は別にしても、急激な細化の部分で配向結晶化が完了しているか、またはその後、二次結晶化のような形でさらに結晶化度や配向度が増加しているか、また、もしこれが起こっているなら、最終的な巻取繊維の構造に対しどの程度の寄与を持つかなども今後の検討を要する問題である。

7000 m/min を超えると小角X線回折像がメ字型から子午線上の逆三角形の反射に変化し、また顕著なボイド散乱が赤道上に現われる。複屈折、密度、力学的性質などの諸物性も低下しはじめる。これに対しては、前述の高紡糸応力による冷延伸に起因する構造の破壊やボイド発生の影響も1つの原因として考えられる。また、この速度では繊維断面内の複屈折・密度の分布が著しい。このような分布の原因として高速紡糸時の急冷効果により生じる繊維断面内の半径方向温度分布を考えることができる。図5.27は紡糸シミュレーションにより求めた繊維断面内に発生する温度分布を示したものである。これは配向結晶化の影響を考慮していないが、糸温度 150°C 付近で内外層の温度差は 10°C , 100°C 付近

Take-up-velocity (m/min)	Mass flow rate (g/min.hole)	σ_{inert} (kg/mm ²)	σ_{air} (kg/mm ²)	σ_x (kg/mm ²)
6000	6.0	1.4	2.4	3.8
	1.2	1.4	8.8	10.2
9000	6.0	3.7	5.9	9.6
	1.2	3.7	21.5	25.2

Table 5.3 Effects of take-up velocity and mass flow rate on take-up stress (σ_x), inertia stress (σ_{inert}) and air drag (σ_{air}).

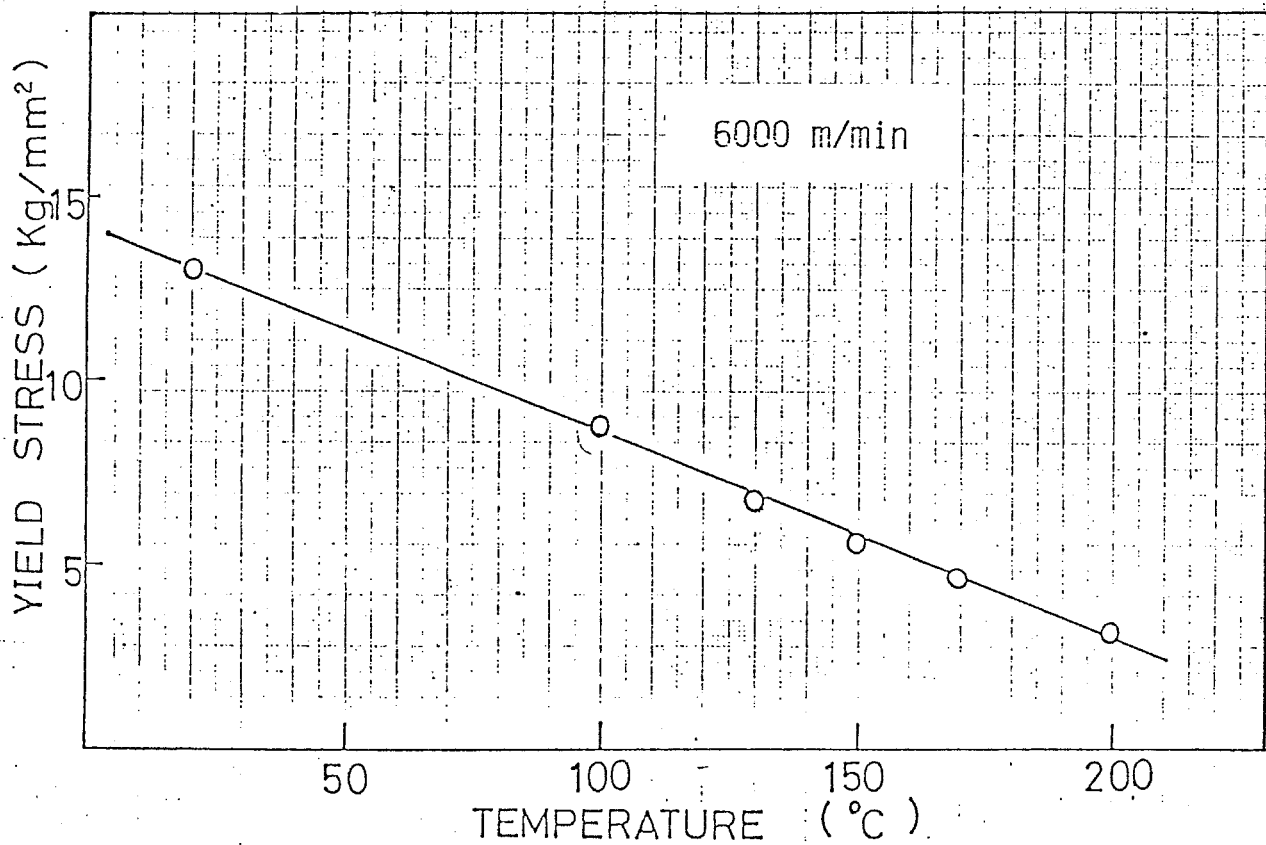


Fig.5.26 Plots of yield stress against measurement temperature for PET filament obtained at 6,000m/min.

では 7°C 程度である。紡糸速度の影響が小さいのは吐出量一定の条件のため高速ほど糸が細いため、温度勾配は紡糸速度の増加に伴い大きくなる。この時、次のような機構で複屈折や密度の分布が発生しているものと思われる。すなわち、図5.28に示すように、断面内温度分布から粘度分布が生じ、断面内での等速度勾配を仮定すれば固化点付近の応力分布により複屈折分布が生じる。³⁶⁾ 7000 m/min 以上の紡糸速度については測定の困難さから細化挙動も得られておらず、 $5000 \sim 6000\text{ m/min}$ で測定された急激な細化が起こるか否かも不明である。しかし、この急

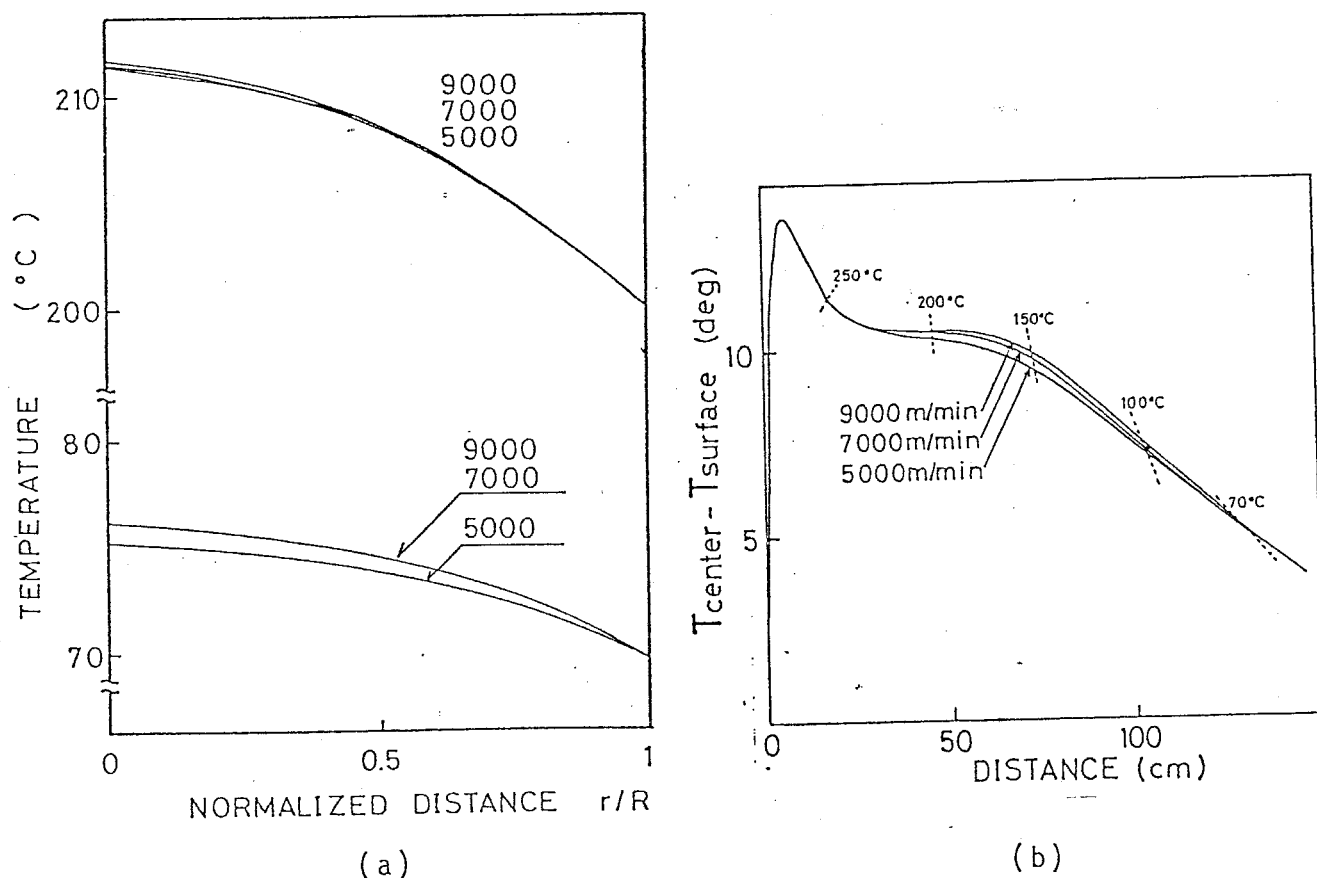


Fig.5.27 Temperature distribution profiles along filament diameter at surface temperature 200°C and 70°C (a). Temperature difference between center and surface of filament along the spinning line (b).

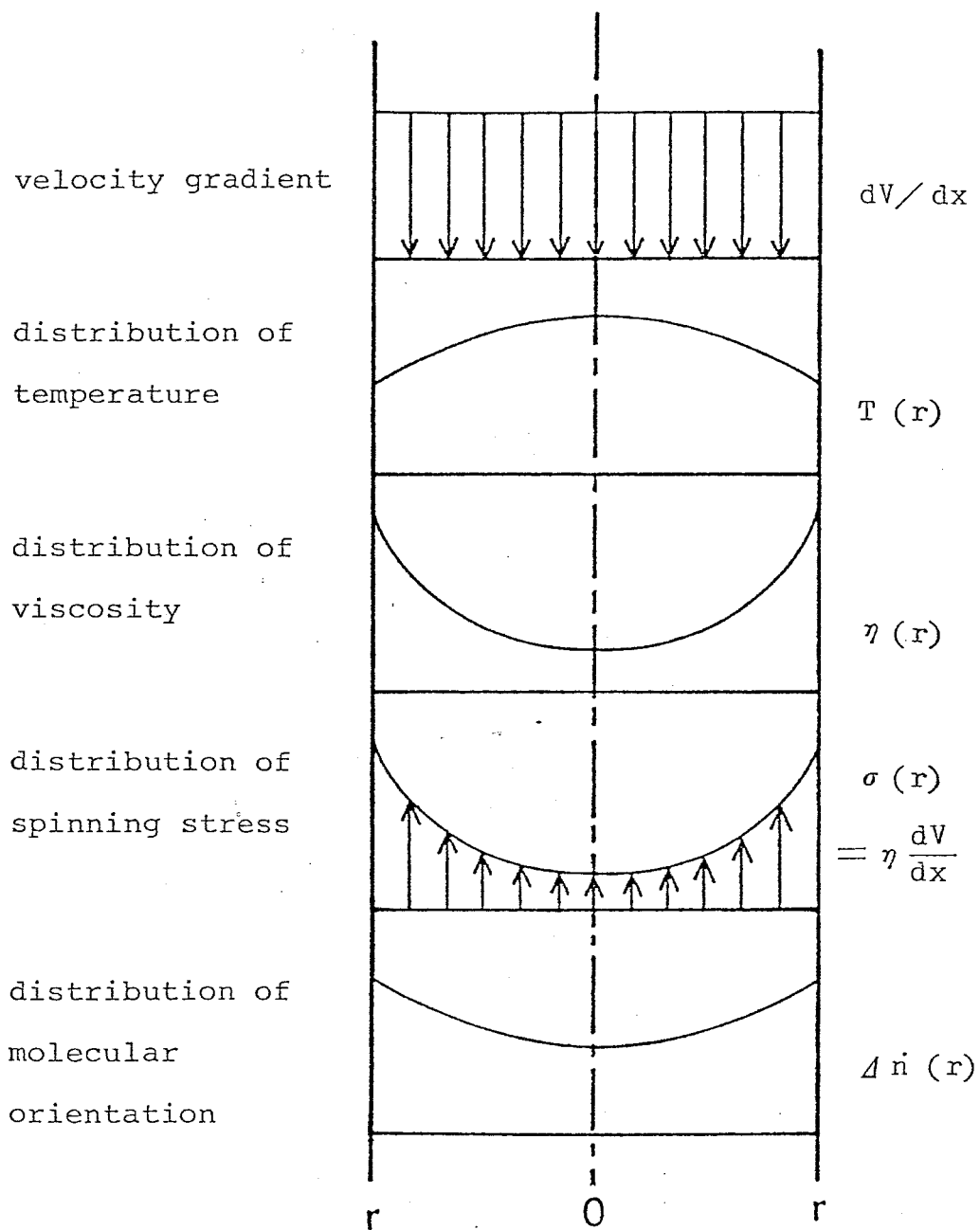


Fig.5.28 Mechanism of molecular orientation distribution development at high speed melt spinning.

激な細化が紡糸応力などの外的条件とポリマーの配向性、粘弾性的性質などの内的条件が揃った時に発生すると考えると、繊維断面内で一様にこの条件を満足することは不可能で、おそらく外層のみが急激な細化を起こし、著しい剪断力が働き、ボイドの発生などにつながるものと思われる。さらに外層の結晶化に伴う発熱による繊維の温度降下速度の減少により内層の緩和が促進され、内外層の分子配向の差は、より著しくなる。冷却風の有無による $\delta(\Delta T)$ の変化からも、複屈折分布が冷却条件に大きく依存しており、急冷効果が大きいほど外層への応力集中は大きくなり、分子配向や結晶性の断面不均一性が著しくなることがわかる。また、この断面不均一性により固化後の冷延伸の影響も増大する。

以上、PETの高速紡糸過程における繊維構造の形成機構について考察を進めてきたが、まだ不明な点が多く、今後さらに紡糸過程での測定、巻取り繊維の物性・構造の測定、紡糸過程の挙動を類推するための基礎実験などを加える必要があるだろう。

5.5 結 言

本章では PET の高速紡糸過程中の挙動を調べ、2~4章で得られた巻取り繊維の構造・物性との対応を検討した。紡糸過程での繊維構造の形成機構について得られた知見は次の通りである。

1. 高速紡糸過程での糸条の細化挙動を測定した結果、 5000 m/min 以上になると、紡糸過程中に necking のような急激な細化が起こることが確認された。 5000 m/min という速度は巻取り繊維が高結晶性になり、また、応力-歪み曲線の自然延伸領域がなくなる速度に対応する。

2. この急激な細化は、高速ほど紡糸線の上方で現われ、直径変化の幅も大きい。また、吐出量を増すと、急激な細化の起こる点は紡糸線の下方に移動する。

3. 高速紡糸過程中での配向結晶化の機構について検討するため、従来の紡糸シミュレーションに配向度に依存する結晶化速度の式と、歪み硬化の項を導入して解析を試みた。計算に用いた種々のパラメータに実験的裏付けがないため定性的な議論しかできないが、「冷却過程での結晶化速度が最大になる温度より低い温度で起こる結晶化」という特異な現象が起こっている可能性があることを示した。これは結晶化速度が配向度に大きく左右されるために実現する。そして、この特殊性から結晶化の発熱による温度上昇と、温度増加に伴う結晶化速度の増大という相剋効果が起こり、ごく短時間での急激な結晶化という概念と結びつく。

4. 従来の延伸機上での necking に比べ、高速紡糸過程での結晶化は高温で起こり、これが大きな微結晶サイズや低非晶配向に結びつくのではないかと考えた。

5. 高速紡糸過程では急冷効果のために繊維の断面内に著しい温度分布が発生し、これが不均一断面構造につながる。また、固化後の冷延伸の影響を計算により検討した結果、これは紡糸速度と吐出量に依存し、本研究の条件でも 9000 m/min あたりでは冷延伸を受けている可能性があることがわかった。そして、これがボイドの発生、小角X線回折像の変化に結びつくのではないかと考えた。

NOTATIONS

A	(cm ²)	cross-sectional area of filament.
C _{op}	(—)	strain-optical coefficient
C _f	(—)	coefficient of air friction
C _p	(cal/g °C)	heat capacity of polymer
D	(cm)	diameter of filament
F	(dyne)	tension of spinning filament
g	(cm/sec ²)	gravity
G	(dyne/cm ²)	modulus
h	(cal/cm ² sec °C)	heat transfer coefficient
k	(cal/cm sec °C)	heat conductivity of polymer
k _s	(cal/cm sec °C)	heat conductivity of air
n	(—)	Avrami number
Nu	(—)	Nusselt number
Re	(—)	Reynolds number
t	(sec)	time
t _{1/2}	(sec)	crystallization half-time
t _{1/2} [*]		minimum crystallization half-time
T	(°C)	temperature of filament
T _s	(°C)	temperature of surrounding air
T [*]	(°C)	maximum crystallization rate temperature
V	(cm/sec)	velocity of spinning filament
V _y	(cm/sec)	velocity of quenching air
		C _f = 0.5 Re ^{-0.61}
		C _p = 0.3 + 6.0x10 ⁻⁴ T
		g= 980
		G= 1x10 ⁹
		h= (k _s /D) Nu
		k= 5.2 x 10 ⁻⁴
		k _s = 0.66x10 ⁻⁴
		Nu= 0.42(1+(8V _y /V) ²) ^{0.167} Re ^{0.334}
		Re= DV/ν _s

W	(g/sec)	extrusion rate	W= ρAV
x	(cm)	axial coordinate	
Xc	(—)	crystallinity	
β	(deg)	[half-width of	
ΔH	(cal/g)	temperature vs crystallization curve	
Δn	(—)	heat of fusion	
ϵ	(—)	birefringence	
η	(poise)	strain	
ν_s	(st)	tensile viscosity of polymer	$\left[\begin{array}{l} \eta = 0.73 \exp(5300/(T+273)) \\ \eta = \infty \\ \nu = 0.16 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} (T > 70^\circ\text{C}) \\ (T < 70^\circ\text{C}) \end{array} \right)$
ρ	(g/cm ³)	kinematic viscosity of air	
ρ_s	(g/cm ³)	density of polymer	$\rho = 1.356 - 5.0 \times 10^{-4} T$
σ	(dyne/cm ²)	density of air	$\rho_s = 1.2 \times 10^{-3}$
τ_f	(dyne/cm ²)	spinning stress	$\tau_f = (1/2) \rho_s V^2 C_f$
τ_m	(sec)	stress of air friction	
		relaxation time	$\tau_m = \eta/G$

SUBSCRIPTS

o	value at the spinneret
L	value at $x = L$

第 6 章 総 括

高速紡糸技術は、本来、高速で溶融体を延伸することにより、分子配向を高める効果を狙ったもので、工業的には、工程の合理化や省力化、製品の多様化に関係し、また学問的には、分子配向制御の方法論、高速での配向結晶化現象として、非常に興味深い問題である。本研究では、三大合繊の中でも最も汎用性の高い PET を試料として選び、これを $1,000 \sim 9,000 \text{ m/min}$ の速度で高速紡糸を行い、得られる繊維の構造・物性を調べるとともに、この結果との対応をみながら、高速紡糸過程での繊維構造の形成機構について検討した。各章で得られた結果を要約すると次のようである。

第 2 章では、高速紡糸繊維の微細構造を X 線的に解析し、紡糸速度 $5,000 \text{ m/min}$ を境に繊維構造が非晶性から結晶性に変化し、また、 $7,000 \text{ m/min}$ を境に、小角回折像による微細構造が大きく変化することを示した。紡糸速度依存性では、 $7,000 \sim 8,000 \text{ m/min}$ あたりで、結晶密度、結晶配向因子、結晶化度が最大値をとり、また微結晶サイズが、かなり大きくなることが、わかった。さらに、結晶相、非晶相の他に、第 3 相として配向中間相が存在するという概念を導入して検討した結果、この配向中間相は、 $1,000 \sim 4,000 \text{ m/min}$ まで増加し、結晶化の始まる $5,000 \text{ m/min}$ から急激に減少することから、配向結晶化が、配向、凝集した分子鎖から選択的に進むことが示唆された。

第 3 章では、特に $5,000 \text{ m/min}$ 以上の超高速紡糸速度域で顕著になる不均一断面構造に着目し、干渉顕微鏡により、定量的に解析した。その結果、複屈折における断面不均一性は、紡糸速度の増加とともに増

大し、また冷却条件にも依存すること示した。さらに、断面内の密度分布の計算、アルカリ処理による検討などから、結晶性、微細構造についても、断面内に分布が存在するという結果が得られた。

第4章では、力学的性質、熱的性質などの諸物性の紡糸速度に伴う変化について検討した。その結果、結晶化を開始する 5000 m/min を境に、応力-歪み曲線の形状、熱的安定性、複屈折や密度などが、急激に変化することがわかった。また、多くの物性値は、ほぼ 7000 m/min で最大となり、このあたりの速度が、本研究の条件で繊維構造を形成する最適の速度だといえる。 $8000, 9000 \text{ m/min}$ になると、力学的性質をはじめとする諸物性も低下する。一方 170°C で固定長・定応力の熱処理を行うと、高速紡糸繊維の、小角X線回折象からみた微細構造は大きく変化した。また、配向性・結晶性も大きく増加すること示した。

第5章では、高速紡糸過程における、繊維構造の形成機構について、検討した。まず、紡糸過程中の糸の細化挙動を測定し、 5000 m/min 以上で、紡糸線の途中で、糸の急激な細化が起こることを確認した。また紡糸過程中の配向結晶化機構について紡糸シミュレーションにより検討し、冷却過程であるにもかかわらず、結晶化速度が最大になる温度より低温で、結晶化が起こる可能性を示唆した。そして、この場合、結晶化は自己増殖型となり、急速に進むことを予想した。さらに高速紡糸過程での結晶化温度と微結晶サイズ、糸断面内の温度分布と不均一断面構造との関連について検討し、また 9000 m/min では、高空気抗力、高慣性力により、固化点以後の後延伸の可能性のあることを、計算により、示した。

POY-DTY システムとして、 4000 m/min 付近までの高速紡糸が工業的に実現されている現段階では、興味の対象は、直接紡糸により

FロYを得ること、また、高速紡糸の特徴を生かした新品种の繊維を得る方向に向けられている。紡糸による繊維構造の制御という観点から考える時、このような目的を達成するには、紡糸過程中的の糸の挙動や、構造の形成機構に関する詳細な知見が必要である。ところで、配向結晶化について、5章で、基礎実験により配向下での結晶化速度を求める必要があると述べたが、逆に、高速紡糸過程での研究を進めることにより、配向結晶化の動力学に関するパラメータを求めることもできる。すなわち、ミリ秒カントのオーダーで進行する配向結晶化は測定が非常に困難だが、定常状態の高速紡糸過程では、この時間の変数を、紡糸口からの距離の関数に置き換えることができ、測定が比較的容易になるとも考えられるからである。このような点も含め、高速紡糸過程に関する、今後の、さらに詳細な研究が望まれる。

付記：本研究の計算には、東京工業大学総合情報処理
センターの M-200H を使用した。

REFERENCES

- 1) 清水二郎： 繊維と工業 34, 2, p - 43 (1978)
- 2) 清水二郎： 化繊月報 30, 3, 42
- 3) 伊藤信也： 繊維と工業 32, 7, p - 213 (1976)
- 4) 安塚勝三： 織機誌 27, 5, 275
- 5) A.Ziabicki, K.Kedzierska; J. of Appl. Polymer Sci. 6, 19, 111 (1962)
- 6) E.Liska; Chemiefasern September, 818 (1973)
- 7) E.Liska; Chemiefasern Oktober, 964 (1973)
- 8) M.Jumbrick; Faserforschung und Textiltechnik 8, 26 (1975)
- 9) H.Brody; J.of Appl. Polymer Sci. 24, 301 (1979)
- 10) H.H.George; Second Joint U.S.-JAPAN Societies of Rheology Meeting, Kona, Hawaii (1979)
- 11) D.K.Gagon, M.M.Denn; Polymer Eng. and Sci. 21, 13, 844 (1981)
- 12) 清水二郎, 鳥海浩一郎, 玉井研一郎： 織学誌 33, 5, T-208 (1977)
- 13) 水上透, 矢吹和之, 栗田和夫, 安田浩： 繊維学会昭和53年度年次大会講演要旨集 p. 7 (1978)
- 14) J.Lünenschloß, J.P.Zilg; Chemiefasern Jan., 27 (1980)
- 15) R. de P. Daubeny, C.W.Bunn, C.J.Brown; Proc. Roy. Soc. A 226, 531 (1954)
- 16) Yu. Ya. Tomashpol'skii, G.S.Markova; Vysokomol. soyed 6:No.2, 274 (1964)
Polymer Sci. U.S.S.R. 6, 316 (1964)
- 17) H.M.Heuvel, R.Huisman, K.C.J.B.Lind; J. of Polymer Sci. 14, 921 (1976)
- 18) S.Fakirov, E.W.Fischer, G.F.Schmidt; Die Makromolekulare Chemie 176, 2459 (1975)
- 19) H.M.Heuvel, R.Huisman; J. of Appl. Polymer Sci. 22, 2229 (1978)
- 20) 北野幸重, 柏木陸男, 額田健吉, 木下幸夫： 第21回高分子討論会講演要旨集 2C04, 537 (1972)
- 21) R.Bonart, R.Hosemann, R.L.McCullough; Polymer 4, 199 (1963)
- 22) P.Scherrer; Göttinger Nachrichten 2, 98 (1918)

- 23) L.E.Alexander (桜田一郎, 浜田文将, 梶慶輔訳) 「高分子のX線回折」,
化学同人, 下—p. 389 (1973)
- 24) M.Casey; Polymer 18, 12, 1219 (1977)
- 25) V.I.Gerasimov, D.Ya.Tsvankin; Vysokomol. soyed A11: No.12, 2652 (1969)
Polymer Sci. U.S.S.R. 11:12, 3013 (1969)
- 26) V.I.Gerasimov, V.D.Zanegin, D.Ya.Tsvankin; Vysokomol. soyed A20: No.4,
846 (1978) / Polymer Sci. U.S.S.R. 20, 954 (1979)
- 27) 矢吹和之: 昭和51年繊維学会年次大会講演要旨集 p. 204 (1976)
- 28) M.Sotton, A.M.Arniaud, C.Rabourdin; J. of Appl. Polymer Sci. 22, 954,
(1978)
- 29) G.Farrow, D.Preston; Brit. J. of Appl. Phy. 11, 353 (1960)
- 30) V.B.Gupta, S.Kumar; Polymer 19, 8, 953 (1978)
- 31) W.L.Lindner; Polymer 14, 1, 9 (1973)
- 32) 北丸竜三, 堀井文敬: 繊維と工業 34, 4, p. 103 (1978)
- 33) C.G.Vonk; J. of Appl. Crystallogr. 6, 148 (1973)
- 34) Z.W.Wilchinsky; "Advances in X-ray Analysis", Vol.6, Plenum Press,
New York, p.231 (1963)
- 35) W.Ruland; Acta Crystallogr. 14, 1180 (1961)
- 36) 松尾達樹, 加瀬普: 繊維学誌 24, 11, 512 (1968)
- 37) 清水二郎, 島崎恒蔵: 繊維学誌 29, 10, T-442 (1973)
- 38) E.F.Gurnee; J. of Appl. Phys. 25, 10, 1232 (1954)
- 39) R.D.Andrews; J. of Appl. Phys. 25, 10, 1223 (1954)
- 40) 矢吹和之, 伊藤弘, 太田利彦: 繊維学誌 32, 2, T-55 (1976)
- 41) G.Kuhnle, E.Schollmeyer, H.Herlinger; Makromol. Chem. 178, 2725 (1977)
- 42) 池田守男: 繊維学誌 25, 1, 1 (1969)
- 43) 松本喜代一: 繊維学誌 32, 9, T-365 (1976)
- 44) 今井義隆: 東京工業大学博士論文 (1981)
- 45) M.F.Vuks; Opt. & Spectrosc. 20, 361 (1966)

- 46) C.W.Bunn; Chemical Crystallography (Oxford) p.313 (1961)
- 47) W.Brennetke, H.Richter; Melliand Textilber 40, 531 (1959)
- 48) G.Perez, C.Lecluse; 18th " International man-made fibre conference " in Dornbirn (1979)
- 49) G.Farrow, Miss.J.Bagley; Textile Research J. 32, 587 (1962)
- 50) O.Wiener; Abh. Sächs. Akad. Wiss. 32, 507 (1912)
- 51) P.H.Hermans, P.Platzek; Z. Phy. Chem. A185, 269 (1939)
- 52) 酒井豊子, 宮坂啓象, 石川欣造 : 織学誌 32, 12, T-524 (1976)
- 53) 喜田村一夫, 柴田二三男, 吉田善一 : 織学誌 27, 8, 359 (1971)
- 54) U.S.Pat. 4,134,882 (Du Pont) (1979)
- 55) R.C.Roberts; Polymer 10, 113 (1969)
- 56) 安塚勝三 : 織機誌 27, 5, 13 (1974)
- 57) 池田守男, 三石幸夫 : 高分子化学 24, 265 (1967)
- 58) A.Mehta, V.Gaur, B.Wunderlich; J. of Polymer. Sci., Polymer. Phys. Ed. 16, 289 (1978)
- 59) 西海四郎 : 「繊維の形成と構造の発現」, 化学同人, p. 103 (1969)
- 60) A.Ziabicki; Kolloid-Z 171, 51 (1960)
- 61) 加瀬普, 松尾達樹 : 織機誌 18, 3, 188 (1965)
- 62) 安田浩, 石原英昭, 梁川博生 : 繊維と工業 34, 1, p. 20 (1978)
- 63) 安田浩, 杉山博茂, 梁川博生 : 織学誌 35, 9, T-370 (1979)
- 64) 清水二郎, 島崎恒蔵 : 織学誌 29, 5, T-205 (1973)
- 65) 浜名伊佐夫 : 「繊維の形成と構造の発現」, 化学同人, p.123 (1969)
- 66) 金子明 : 東京工業大学修士論文 (1979)
- 67) 清水二郎, 奥居徳昌, 金子明, 島海浩一郎 : 織学誌 34, 2, T-64 (1978)
- 68) J.W.Hill, J.A.Cuculo; J. of Appl. Polymer Sci. 18, 2569 (1974)
- 69) L.C.Lin, J.Hauenstein; J. of Appl. Polymer Sci. 18, 3509 (1974)
- 70) K.Nakamura, T.Watanabe, K.Katayama; J. of Appl. Polymer Sci. 16, 1077 (1972)
- 71) A.Ziabicki; " Fundamentals of Fiber Formation " John Wiley & Sons, p.112 (1976)

- 72) 西海四郎： 織機誌 18, 174 (1965)
- 73) G.C.Alfonso, M.P. Verdon, A.Wasiak; Polymer 19, 711 (1978)
- 74) 松井享景：「超高速紡糸の現状と将来」に関する講演会
講演要旨集 (繊維学会) (1981)
- 75) A.B.Thompson; J. of Polymer Sci. 34, 741 (1959)
- 76) 小林重夫： 織学誌 26, 12, 550 (1970)
- 77) FS Smith; J. of Phys. D: Appl. Phys. 8, 759 (1975)
- 78) 遠藤忠一： 第11回繊維学会夏季セミナー講演要旨集 (1978)

謝 辞

本研究を終えるに際し、終始適切な御助言、御指導頂いた
清水二郎教授、高久明助教授に深く御礼申し上げます。
また、常に御教示、討論して頂いた奥居徳昌助手、橋本寿正
助手に、感謝の意を表します。

さらに、直接実験を援助して頂いた坂本雄二君、玉置茂紀
君、矢島孝敏君をはじめとする、清水・高久研究室の皆々様、
特に、常に激励、援助して頂いた照井俊氏に感謝いたします。
また、本研究に関連し、貴重なデータを蓄積された、清水・高久研
究室卒業生の、コー・ジューケ氏、栗康平氏、今井義隆氏、玉井研一郎
氏、金子明氏、佐藤哲男氏をはじめとする諸兄に感謝いたします。

その他、干渉顕微鏡について御指導頂いた東京工業大学精密
工学研究所の伊賀健一助教授、国分泰雄助手に感謝いたします。

昭和 57 年 1 月 13 日

鞠 谷 雄 士

清水・高久研究室にて。

付 録

「干渉顕微鏡による繊維の屈折率分布の測定」

—— 測定データの解析法について ——

近年、高速紡糸技術に関し、紡糸速度 $6,000 \text{ m/min}$ まで可能な実用機械が開発されたことなどから、紡糸により直接 F.O.Y を得る問題に関する検討が進められているが、著者らは、紡糸速度が $5,000 \text{ m/min}$ を越えると、得られる繊維は、複屈折が内層で低く、外層が高い断面不均一構造を持つようになることを見出した⁽¹⁾。これは高速紡糸時の急冷により繊維断面内に発生する温度分布に起因するものである。この断面不均一性は繊維の物性・微細構造に大きく影響し、また現象論的観点からも興味深い問題である。

繊維の屈折率分布の測定に関し、最近光ファイバーについての研究で、破壊法、非破壊法で、幾つかの方法が提案されている。合成繊維に関しては破断面を研磨する必要がある。破壊法は実用的ではなく、試料を、そのままの形で使用できる干渉顕微鏡による測定法が有力である。本研究は、繊維断面内の屈折率分布を干渉顕微鏡を用いて定量化する際の測定データの解析法について検討したものである。従来、干渉顕微鏡下で、繊維を横方向から観察して得られる干渉縞像から屈折率分布を求める解析法としては、屈折率分布の内筒対称性を仮定し、最外層から内層に向かって順次解いていく^{(1),(2)}計算法が用いられてきた。この場合、繊維と浸漬液の界面、また繊維内部の屈折率分布による入射光の屈折を無視している。これに対し Kahl, Mylin⁽³⁾らはこの屈折を考慮した場合の干渉縞の形状の変化に関する理論式を導いた。さらに Kokubun, Iga⁽³⁾らは、この Kahl, Mylin の理論に基づき、

繊維最外層と浸漬液の屈折率が等しいという条件下で、
繊維内部の屈折率分布による入射光の屈折を考慮した
解析法を示した。⁽⁴⁾これに対し本研究では浸漬液と繊維
外層の屈折率に差があり、両者の界面で光が屈折するような
実験条件で得られる測定値の解析法を提案し、この方法の
妥当性を計算機シミュレーションにより検討した。

A-2. 解析法

干渉顕微鏡で観察される、繊維の干渉縞像に関し、Kahl, Mylin は、繊維と浸漬液の界面での光の屈折、また繊維断面内での屈折率分布による光の屈折を考慮した理論を示した。これを Fig. 1 および (1), (2) 式に示す。

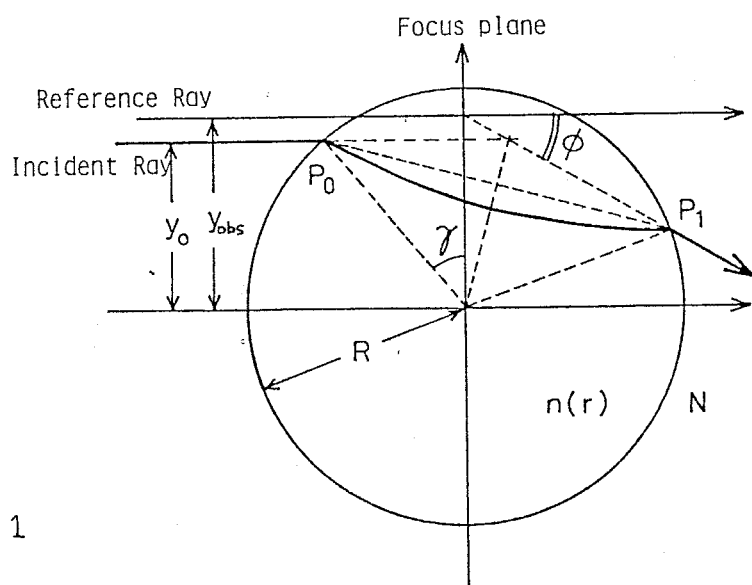


Fig 1

$$\Delta L = \int_{P_0}^{P_1} n(r) ds - 2RN \sin \gamma - RN \cos \gamma \tan \phi \quad (1)$$

$$y_{obs} = R \cos \gamma \sec \phi \quad (2)$$

ここで γ : 光の入射位置を示す角度 ($y_0 = R \cos \gamma$)

ϕ : 光の曲がり角

N : 浸漬液の屈折率

$n(r)$: 繊維の屈折率 (円筒対称分布を仮定)

y_{obs} : 干渉縞の測定位置

ΔL : 光路差 (干渉縞の移動量)

これは、繊維を通過して曲がって出てきた光を焦点面まで

外挿し、ここで参照光と干渉するとした理論である。繊維断面内の屈折率に分布がなく、一定だと考えると、(1)式は簡略化され、(1)'式の形になる。

$$\Delta L = RN \left[2 \cos r \tan \left(r + \frac{\phi}{2} \right) - 2 \sin r - \cos r \tan \phi \right] \quad (1)'$$

測定値の組として、 y_{obs} , ΔL が与えられると、(1)', (2) 式を数値的に解き、 r , ϕ を求めることができ、光の入射位置と光の曲がり角が得られる。(Appendix I) 屈折率分布を求めるのに、(3), (4) 式および (1) 式の積分項を

$\sum_{k=1}^i n_k (y_{k-1}^i - y_k^i)$ で近似し変形した (5) 式を用いた。

測定値 $y_{obs i}$, $\Delta L i$ と、(1)' (2) 式から得られる r_i ϕ_i を (3), (4), (5) 式に代入することにより屈折率分布 n_i が求められる。

$$r_i = R \cos \left(r_i + \frac{\phi_i}{2} \right) \quad (3)$$

$$y_i = R \cos r_i \quad (4)$$

$$n_i = \frac{\Delta L_i + 2N \sqrt{R^2 - y_i^2} + N y_i \tan \phi_i - \sum_{k=1}^{i-1} 2 n_k (y_{k-1}^i - y_k^i)}{2 y_{i-1}^i} \quad (5)$$

ここで r_i は i 番目の光に接する繊維断面と同心円の半径で $r_i \sim r_{i-1}$ の間で屈折率は均一であると仮定する。 y_j^i は i 番目の光が r_j の円周と交差して作る弦の $1/2$ の長さである。すなわち実際の光線は繊維内部および繊維と浸漬液の界面で屈折しているのに対し、計算上では Fig. 2 の i 番目の光路で示す様に、繊維内では光は直進し、仮想された繊維の平均屈折率 n^* と浸漬液の屈折率 N の差により、両者の界面で屈折していると考えて近似していることになる。これは、光の屈折が光路差に与える

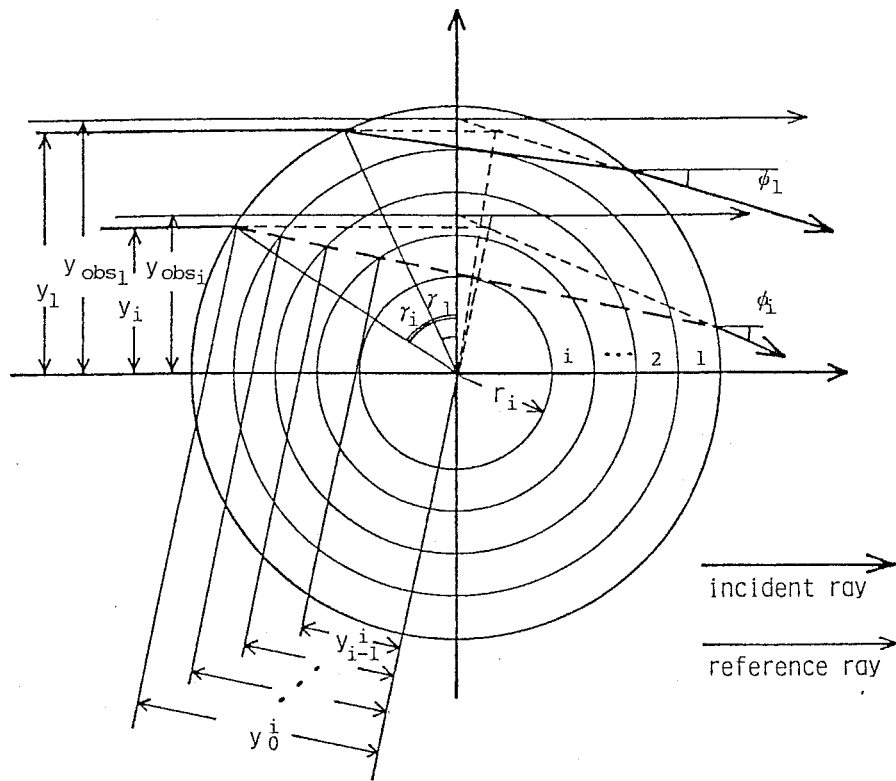


Fig 2

影響は、繊維内の光路が直線か曲線かということより、
 曲がり角中による y_{obs} と y のずれによるものが大きく、
 光の直進を仮定した場合の解析上の誤差は、ほとんどこの原因に
 基づくものだという考えを起点にしている。

A-3. 計算機シミュレーションと考察.

前述の、著者らの考察した解析法は、経験的に導かれたものであり、厳密な数学的裏付けは未だなされていない。従ってここでは、計算機シミュレーションによりその妥当性を検討する。比較のために、他の解析法についても計算上の誤差を求めてみた。前述した Kahl, Mylin の理論から曲がり角を界面での寄与分 $2(\alpha - \beta)$ と繊維内部の寄与分 ϕ_{in} に分けて考えると、Fermat の原理などを用い

$$\phi = \phi_{in} + 2(\alpha - \beta) \quad \text{--- (6)}$$

$$\begin{cases} \alpha = \sin^{-1}\left(\frac{y}{R}\right) & \text{--- (7)} \\ \beta = \sin^{-1}\left(\frac{N y}{n(R) R}\right) & \text{--- (8)} \end{cases}$$

$$\phi_{in} = -2 n(R) y_{in} \int_{n(R) y_{in}}^{n(R) R} \frac{d \ln n(u)}{du} \frac{du}{\sqrt{u^2 - N^2 y_{in}^2}} \quad \text{--- (9)}$$

$$\int_{P_0}^{P_1} n(r) ds = 2N \sqrt{R^2 - y_{in}^2} - 2 \int_{n(R) y_{in}}^{n(R) R} \frac{d \ln n(u)}{du} \frac{u^2 du}{\sqrt{u^2 - N^2 y_{in}^2}} \quad \text{--- (10)}$$

$$y_{in} = R \sin \beta \quad \text{--- (11)}$$

$$\begin{cases} \Delta L = \int_{P_0}^{P_1} n(r) ds - 2N \sqrt{R^2 - y^2} - N y \tan \phi \\ y_{obs} = y \sec \phi \end{cases}$$

ここで $u \equiv r n(r)$ である。

Fig 3 に、光の進み方と各記号の関係を示す。

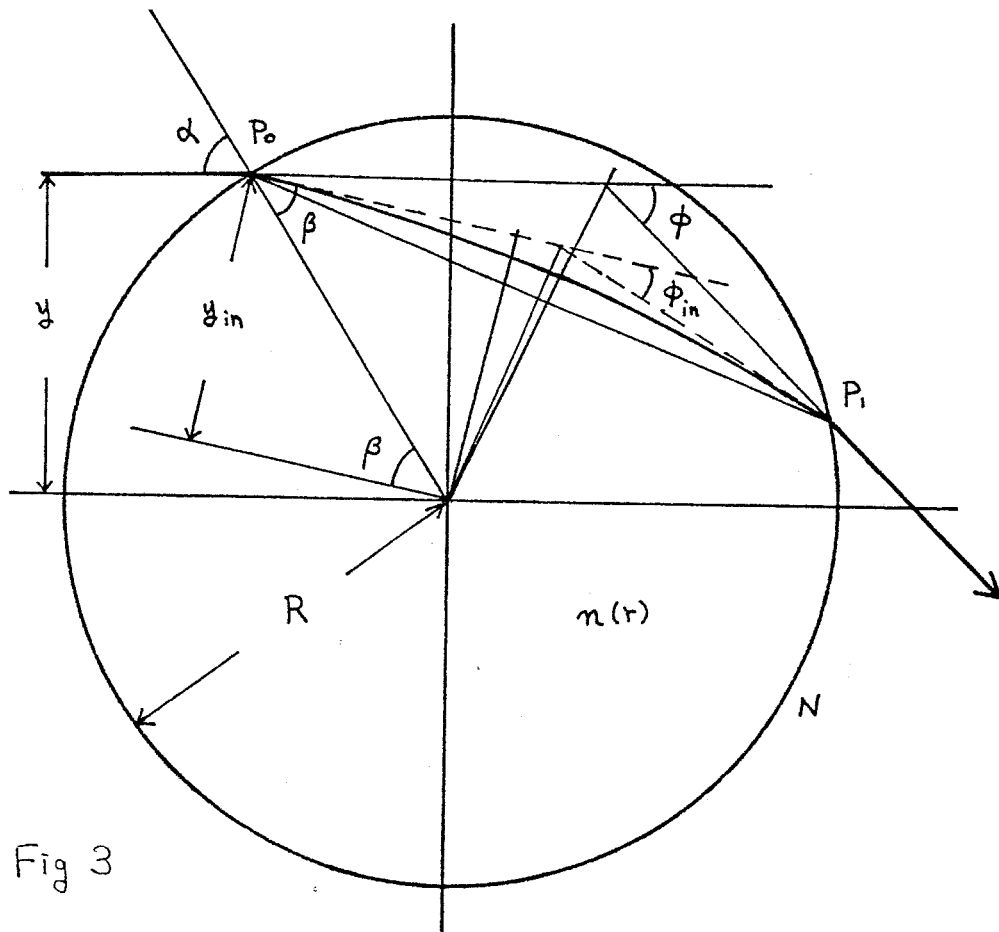


Fig 3

屈折率分布として

$$n(u) = n(0) - \frac{n(0) - n(R)}{\{R n(R)\}^2} \quad (12)$$

の形を考える。この分布は 2次曲線に類似の形状になる。
 上式を (9), (10) 式に代入すると 積分が可能であり、干渉縞像
 を解析的に計算できる。(Appendix II) $n(u)$ により定義した
 屈折率 n_t と、計算で求めた干渉縞像を解析して得られる屈
 折率 n_c を比較することにより、解析法に依存する誤差を
 求める。

シミュレーションの条件として

- 屈折率分布の影響を調べるもの (Simulation I)
- 浸漬液と繊維外層の屈折率差の影響を調べるもの (Simulation II)

の二つの系統のものを選んだ。

Fig 4, Fig 5に 仮定した条件と、これから 前述の式を用いて 計算した 干渉縞の形状を示す。 Fig 5の aの 曲線に

Simulation I

$$N = 1.595$$

$$n(R) = 1.600$$

$$a: n(0) = 1.700$$

$$b: = 1.620$$

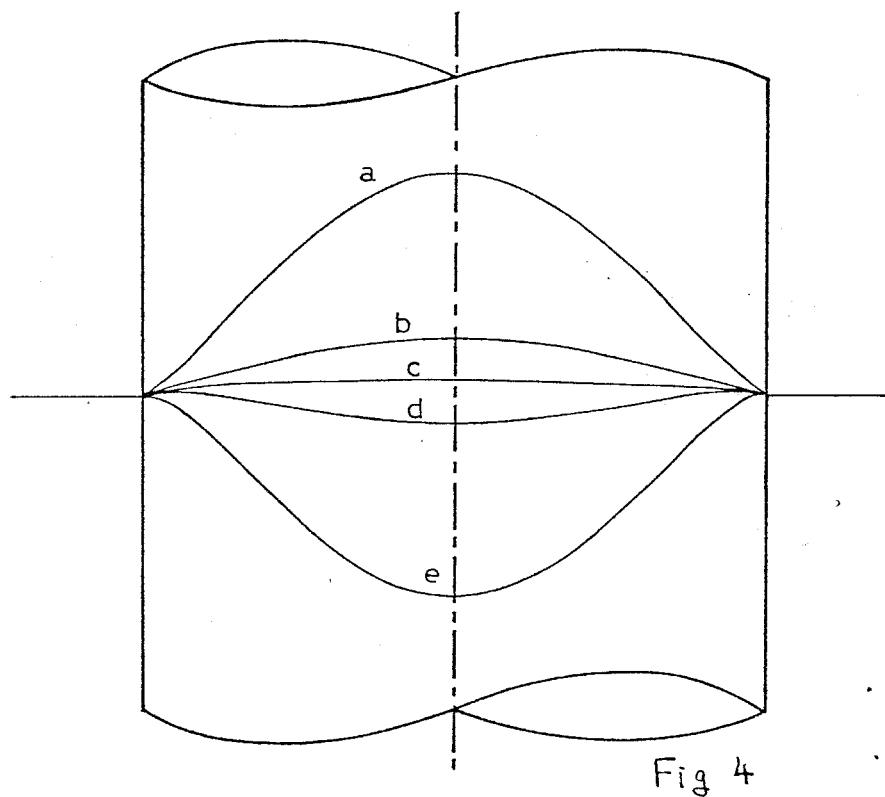
$$c: = 1.600$$

$$d: = 1.580$$

$$e: = 1.500$$

$$u \equiv r n(r)$$

$$n(u) = n(0) - \frac{n(0) - n(R)}{[R n(R)]^2} u^2$$



Simulation II

$$n(0) = 1.580$$

$$n(R) = 1.600$$

$$a: N = 1.580$$

$$b: = 1.595$$

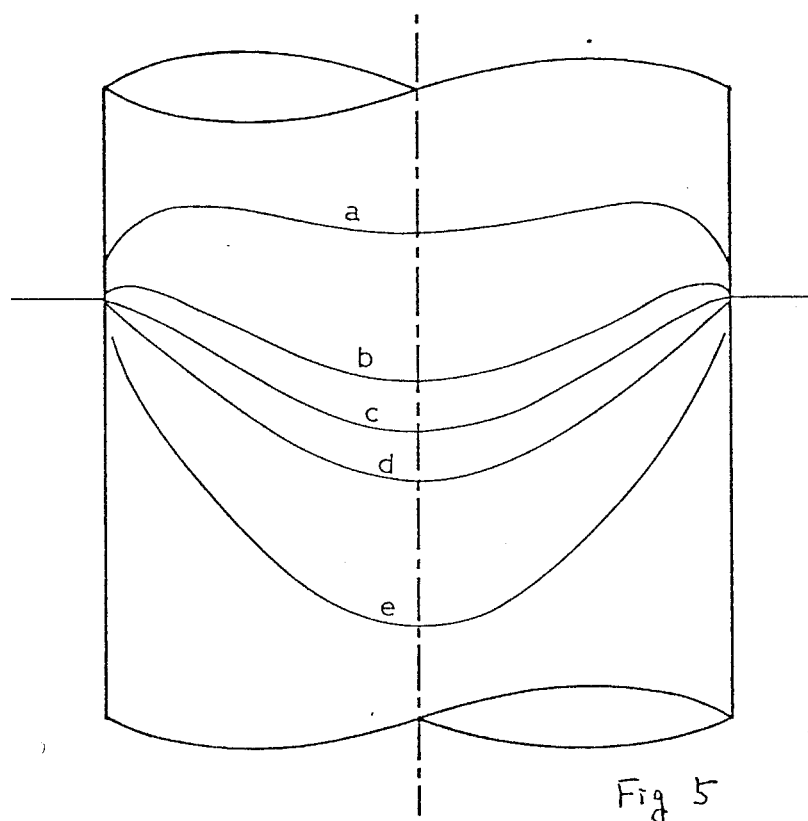
$$c: = 1.600$$

$$d: = 1.605$$

$$e: = 1.620$$

$$u \equiv r n(r)$$

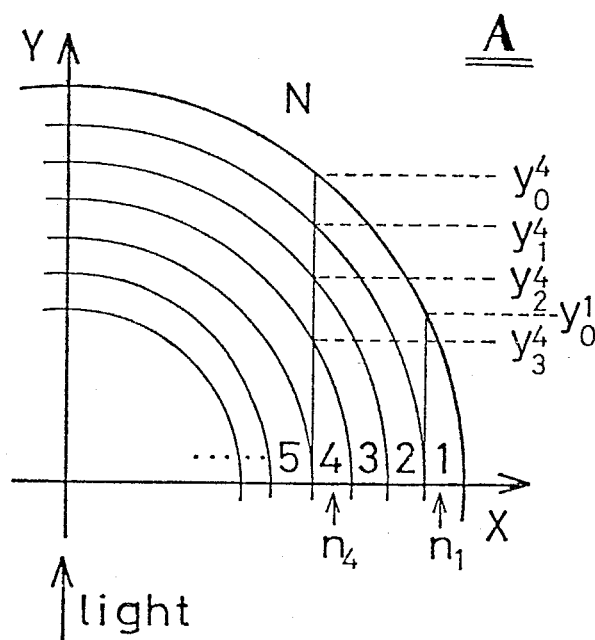
$$n(u) = n(0) - \frac{n(0) - n(R)}{[R n(R)]^2} u^2$$



特徴的に表われている様に $n(R) > N$ の場合, $r=R$ の点でも
縞の移動量はゼロにならない。また Fig 5 の e の様に,

$n(R) < N$ では Snell の法則から導かれる臨界角を越える入
射角の光は全反射し, 外層付近の干渉縞は観察されなくなるが,
屈折の影響から Fig 5 d の様に $n(R) < N$ でも最外層まで
干渉縞が計算できる場合もある。

この計算された縞の
パターンから屈折率分布を
解析する。ここでは
Fig 6 に示す様な従来
から行われている光の直
進を仮定した解析法
(A), 国分・伊賀らによる,
Kahl, Mylim の理論に
基づき, $n(R) = N$ を仮定
し, 繊維内部での屈折を
考慮して解く方法 (Fig. 1,
(13) (14) (15) 式) (B),
の結果と対比しながら
著者らの提案した, 浸漬
液と繊維の界面での屈折
を考慮した解析法 (C)



$$\frac{d}{D} \lambda = (n - N) \cdot 2y$$

n : REFRACTIVE INDEX OF THE SAMPLE
 N : REFRACTIVE INDEX OF THE MATCHING OIL
 d : FRINGE SHIFT
 D : DISTANCE BETWEEN THE FRINGES
 λ : WAVE LENGTH
 $2y$: THICKNESS OF THE SAMPLE

$$\begin{cases} n_1 = N + \frac{d_1 \lambda}{2D y_0^1} \\ n_j = N + \left(\frac{d_j \lambda}{2D} - \sum_{k=1}^{j-1} (n_k - N) (y_{k-1}^{j-1} - y_k^{j-1}) \right) / y_{j-1}^j \end{cases}$$

Fig. 6

in the case of $n(R) = N$

$$u_i \equiv N y_i$$

$$y = y_i^2 + (R^2 - y_i^2) \sin^2 \theta$$

$$n(u_i) = N \exp \left[- \frac{1}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\lambda}{D} \frac{dD(y)}{dy} \frac{\sqrt{r^2 - y^2}}{Ny} d\theta \right] \quad (13)$$

$$\quad (14)$$

$$\quad (15)$$

の計算誤差について検討した。Fig.7は計算手順のブロックダイアグラムである。

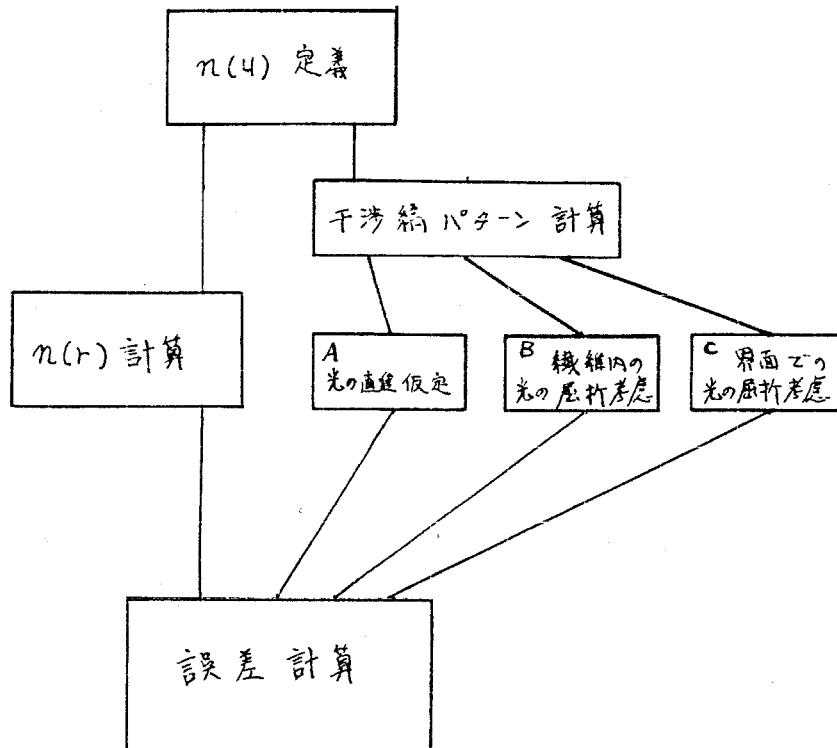


Fig. 7

Fig. 8 に Simulation I の屈折率分布の影響に関する解析上の誤差を示す。縦軸の n_c は干渉縞から解析した屈折率、 n_t は真の定義された屈折率である。どの解析法でも $|n(0) - n(R)|$ が大きい。すなわち屈折率分布が著しいほど誤差は大きくなるが、特に A の解析法の誤差が大きい。屈折率分布による繊維内の光の屈折を考慮している B の解析法で誤差があまり小さくならないのは、 $n(R) - N = 0.005$ の条件がっているからである。このシミュレーションの $n(0) = 1.7$ と $n(0) = 1.5$ は、合成繊維の複屈折の概念で考えると $|n(0) - n(R)| \approx 150 \times 10^{-3}$ 程度でかなり分布が激しい。この条件以外について C の解析法での誤差は非常に小さい。Fig. 9 は Simulation II の $n(R)$ と N の差による影響についての誤差の比較である。この場合、

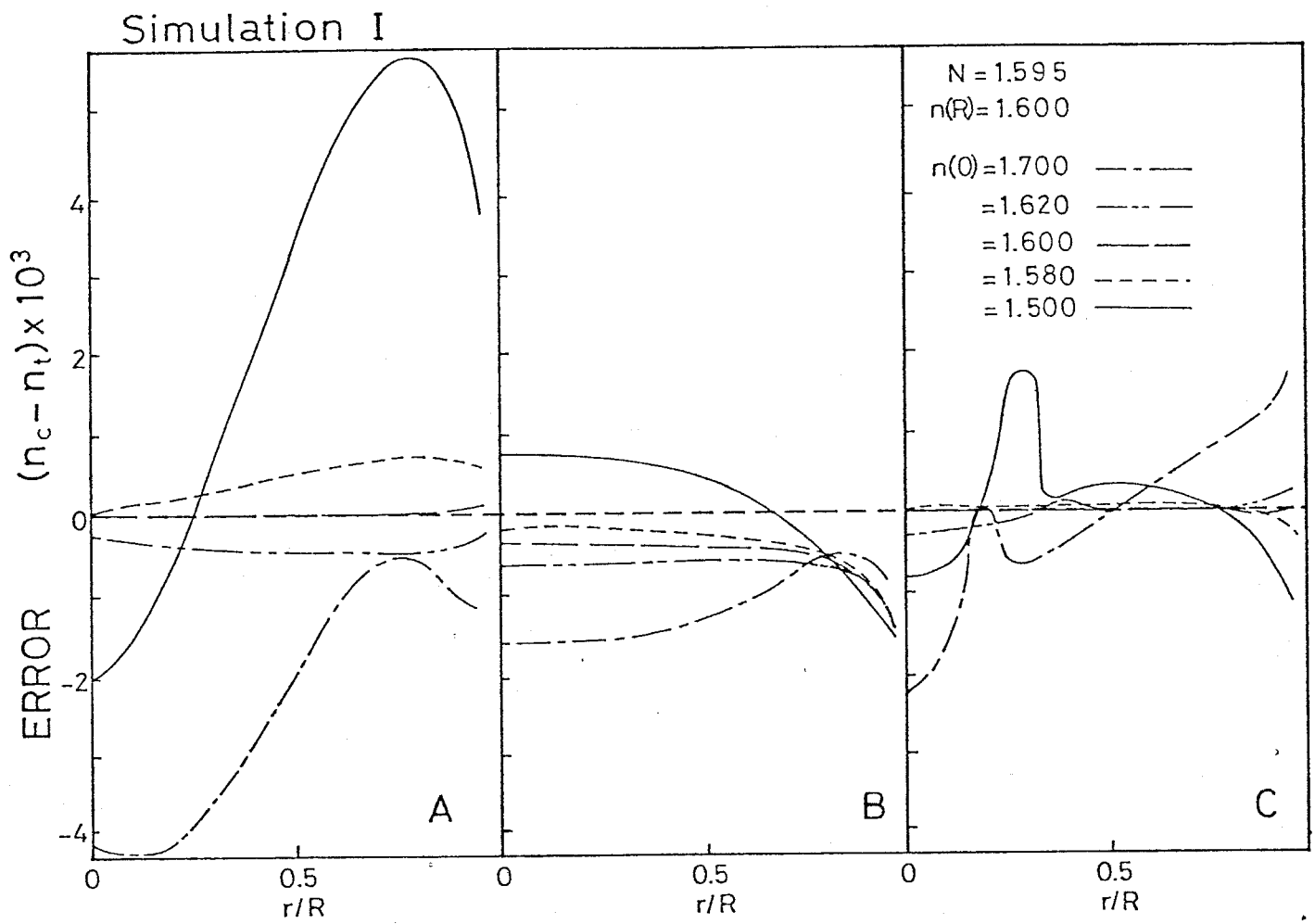


Fig 8

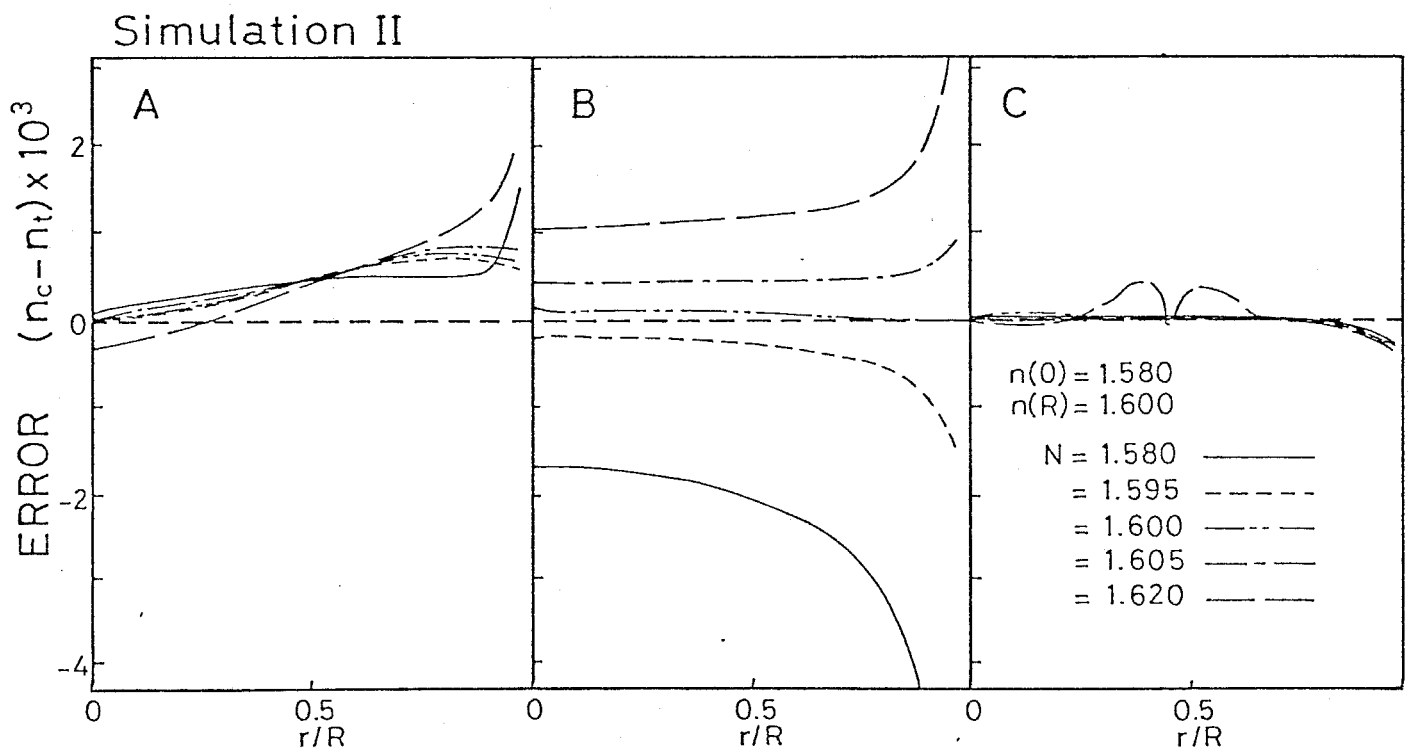


Fig 9

特に B の解析法の誤差が大きくなることがわかる。C の解析法の誤差は小さい。この結果をまとめたのが Fig 10 で、縦軸に基準化した半径 r/R が $0 \sim 0.95$ の範囲での最大誤差の絶対値を、横軸に定義したシミュレーションの条件をとっている。これから明らかな様に、新しく提案した解析法 C は、測定条件が変化しても、解析上の誤差が入りにくい点に特徴がある。

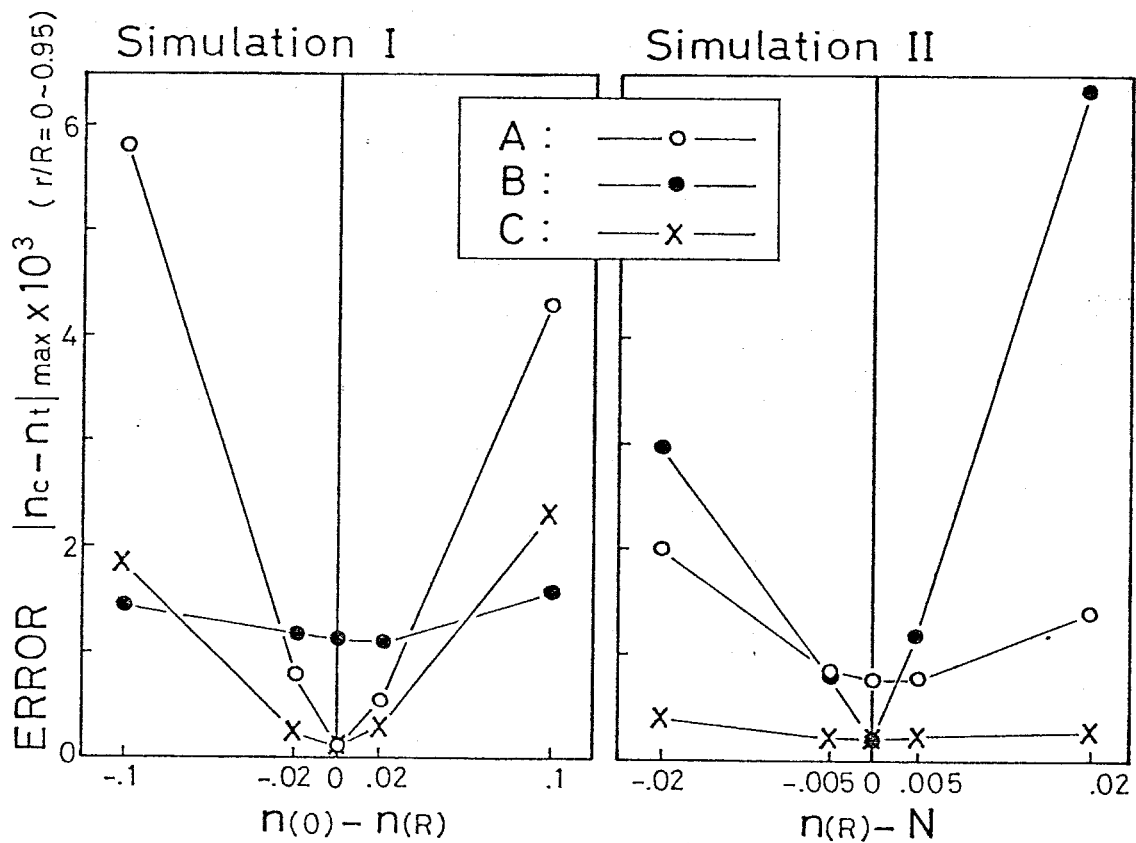


Fig 10

実際にこの解析法を使用することを考える場合、 $n(R)$ と N の差をあまり大きくとり過ぎると、ベッケ線、また外層付近の縞の勾配が急なことなどから測定段階での誤差が入りやすいので注意が必要である。またやはり Kahl, Mylin らの理論にみられる様に、焦点面が繊維直径の位置からずれることによる干渉縞の移動が激しい

ことも誤差の原因となる。このような諸点に注意し、 $n(R)$ と N の差が過大でなければ、この解析法は、前述した様に、色々な測定条件下で、比較的解析誤差が小さく（原理的に、繊維内部での光の屈折もある程度考慮されている。）、しかも計算に要する時間が短く、マイクロコンピュータでのデータ処理が実用上可能である等、多くの利点を持つ方法だと言えるだろう。

REFERENCES

- (1) Jiro Shimizu, Norimasa Okui, Takeshi Kikutani; Sen-i Gakkaishi 37,4,T-135 (1981)
- (2) G.Kuhnle, E.Schollmeyer and H.Herlinger; Makromol. Chem., 178, 2725 (1977)
- (3) G.D.Kahl, D.C.Mylin; J. of the Opt. Soc. of America 55,4,364 (1965)
- (4) Y.Kokubun, K.Iga; Trans. IECE Japan E60,12,702 (1977)
- (5) A.M.Hunter II, P.W.Schreiber; Appl. Opt. 14,3,634 (1975)

Appendix I

まず $\phi (= \cos^{-1}(\frac{R}{y_{obs}} \cos \gamma))$ の符号は $\Delta L > 0$ で正, $\Delta L < 0$ で負である。 ϕ の正負にかかわらず $y_{obs} = y \sec \phi$ より、測定した縞の位置 y_{obs} と、真の入射位置 y について常に $y_{obs} \geq y$ である。また (1)' 式で $\tan(\gamma + \frac{\phi}{2})$ を γ の代わりに Taylor 展開し、

$$\tan(\gamma + \frac{\phi}{2}) \cong \tan \gamma + \frac{\phi}{2} \sec^2 \gamma$$

とすると、

$$\begin{aligned} \Delta L &= 2RN \left[\cos \gamma \left(\tan \gamma + \frac{\phi}{2} \sec^2 \gamma \right) - \sin \gamma - \frac{1}{2} \cos \gamma \tan \phi \right] \\ &\cong 2RN \phi \tan \gamma \sin \gamma \quad (\tan \phi \cong \phi) \\ &= 2RN \cos^{-1} \left(\frac{R}{y_{obs}} \cos \gamma \right) \tan \gamma \sin \gamma \end{aligned}$$

となり、 $\gamma = 0 \sim \frac{\pi}{2}$ で $\phi > 0$ なら ΔL は単調増加、 $\phi < 0$ なら ΔL は単調減少となる。従って γ の値を $\cos^{-1}(\frac{R}{y_{obs}})$ から $\Delta \gamma$ ずつ増加させて ΔL を計算し、($\Delta L_{calc.}$) 実際の光路差 (ΔL_{obs}) と $\Delta L_{calc} = \Delta L_{obs}$ となる γ を探せばよい。

実際には、 $\gamma = \gamma + k \Delta \gamma$ で $|\Delta L_{calc}| < |\Delta L_{obs}|$, $\gamma = \gamma + (k+1) \Delta \gamma$ で $|\Delta L_{calc}| > |\Delta L_{obs}|$ なる k を求めた後、中点探索法で、 $\Delta L_{calc} = \Delta L_{obs}$ になる γ を求めた。

Appendix II

(1) 式の積分項と ϕ は. Fermat の原理 などにより 次の様 にかける.⁽⁵⁾

$$\int_{P_0}^{P_1} n(r) ds = 2N\sqrt{R^2 - y_0^2} - 2 \int_{Ny_0}^{NR} \frac{d \ln n(u)}{du} \frac{u^2 du}{\sqrt{u^2 - N^2 y_0^2}}$$

$$\phi = -2Ny_0 \int_{Ny_0}^{NR} \frac{d \ln n(u)}{du} \frac{du}{\sqrt{u^2 - N^2 y_0^2}}$$

屈折率分布 $n(u)$ として.

$$n(u) = n(0) - \frac{n(0) - n(R)}{\{R n(R)\}^2} u^2$$

とおくと. ϕ の式の 積分

$$I_\phi = \int_{Ny_0}^{NR} \frac{d \ln n(u)}{du} \frac{du}{\sqrt{u^2 - N^2 y_0^2}}$$

は. $a^2 = N^2 y_0^2$

$$n(u) = n(0) - Ku^2 \quad K = \frac{n(0) - n(R)}{\{R n(R)\}^2}$$

と書き換え.

$$\frac{d \ln n(u)}{du} = \frac{1}{n(u)} (-2Ku) = -\frac{2u}{u^2 - n(0)/K}$$

$$\text{よって} \quad I_\phi = \int_{Ny_0}^{NR} \frac{2u}{u^2 - n(0)/K} \frac{du}{\sqrt{u^2 - a^2}}$$

こゝで $t = \sqrt{u^2 - a^2}$ とおくと.

$$u^2 = t^2 + a^2$$

$$u du = t dt$$

$$dt = \frac{u}{\sqrt{u^2 - a^2}} du$$

$$\text{よって } I_{\phi} = \int \frac{2}{t^2 + a^2 - n(0)/K} dt$$

$$\text{ここで } c = a^2 - n(0)/K \text{ とおけば}$$

$$I_{\phi} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{c}} \tan^{-1} \frac{t}{\sqrt{c}} & (c > 0) \\ -\frac{2}{t} & (c = 0) \\ \frac{1}{\sqrt{-c}} \log \left| \frac{t - \sqrt{-c}}{t + \sqrt{-c}} \right| & (c < 0) \end{cases}$$

$\int_{P_0}^{P_1} n(r) ds$ の式の積分項については、同様の書き換えにより

$$\begin{aligned} & \int_{N^2 g_0}^{NR} \frac{d \ln n(u)}{du} \frac{u^2 du}{\sqrt{u^2 - N^2 g_0^2}} \\ &= \int \frac{2u}{u^2 - n(0)/K} \frac{u^2 du}{\sqrt{u^2 - a^2}} \\ &= \int \frac{2(t^2 + a^2)}{t^2 + a^2 - n(0)/K} dt \\ &= \int \left\{ 2 + \frac{2n(0)/K}{t^2 + a^2 - n(0)/K} \right\} dt \\ &= 2t + \frac{n(0)}{K} \cdot I_{\phi} \end{aligned}$$