

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	組成分布を制御したポリプロピレンの溶融紡糸における成形性および繊維構造・物性
Title(English)	
著者(和文)	郡洋平
Author(English)	Youhei Kohri
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9618号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鞠谷 雄士,扇澤 敏明,森川 淳子,塩谷 正俊,浅井 茂雄
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9618号, Conferred date:2014/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

組成分布を制御したポリプロピレンの

溶融紡糸における成形性および繊維構造・物性

指導教員 鞠谷 雄士 教授

有機・高分子物質専攻

郡 洋平

# 目次

## 組成分布を制御したポリプロピレンの溶融紡糸における成形性および繊維構造・物性

第 1 章 緒論	1
第 2 章 ポリプロピレンの高速溶融紡糸における低立体規則性成分ブレンドの効果	7
2-1 緒言	7
2-2 実験	8
2-2-1 試料	8
2-2-2 高速溶融紡糸とオンライン直径計測	8
2-2-3 複屈折測定	9
2-2-4 広角 X 線回折 (WAXD) 測定	9
2-2-5 温度変調示差走査熱量計 (MDSC) 測定	9
2-2-6 引張試験	9
2-3 結果と考察	9
2-3-1 低立体規則性成分の立体規則性の効果	9
2-3-2 低立体規則性成分の分子量の効果	11
2-3-3 低立体規則性高分子量成分の添加量の効果	13
2-4 結言	15
第 3 章 高立体規則性ポリプロピレンスパンボンド不織布製造における低立体規則性ポリプロピレンブレンドの効果	42
3-1 緒言	42
3-2 実験	43
3-2-1 試料	43
3-2-2 スパンボンド不織布成形機	43
3-2-3 紡糸性の評価	44
3-2-4 繊維直径計測	44
3-2-5 超高速示差走査熱量計 (FLASH DSC) 測定	44
3-2-6 均一性評価	44
3-2-7 引張試験	45
3-2-8 柔軟性評価	45
3-3 結果と考察	45
3-3-1 PP スパンボンド不織布の紡糸性における低立体規則性成分の添加効果	45
3-3-2 細繊維化が PP スパンボンド不織布の性能へ及ぼす効果	47
3-4 結言	48
第 4 章 低立体規則性ポリプロピレンを用いた弾性繊維の溶融紡糸と高立体規則性成分ブレンドの効果	60
4-1 緒言	60
4-2 実験	60
4-2-1 試料	60
4-2-2 弾性繊維の溶融紡糸	61
4-2-3 弾性回復率測定	61
4-2-4 引張試験	61
4-2-5 熱収縮応力測定	61
4-2-6 広角 X 線回折 (WAXD) 測定	62
4-2-7 複屈折測定	62
4-2-8 示差走査熱量計 (DSC) 測定	62
4-3 結果と考察	62

4-3-1	低立体規則性ポリプロピレンを用いた弾性繊維の構造物性の経時変化	62
4-3-2	低立体規則性ポリプロピレンを用いた弾性繊維の熔融紡糸における高立体規則性成分の効果	64
4-4	結言	67
第5章 低立体規則性ポリプロピレン弾性繊維の繊維構造・物性に及ぼす芯鞘型複合紡糸の効果 —高立体規則性成分を一定量添加した鞘成分の分率の効果—		90
5-1	緒言	90
5-2	実験	90
5-2-1	試料	90
5-2-2	芯鞘型複合繊維の熔融紡糸	91
5-2-3	繊維断面観察	92
5-2-4	弾性回復率測定	92
5-2-5	引張試験	92
5-2-6	広角 X 線回折 (WAXD) 測定	92
5-2-7	複屈折測定	92
5-2-8	示差走査熱量計 (DSC) 測定	92
5-3	結果と考察	93
5-3-1	熔融紡糸結果と繊維断面構造	93
5-3-2	繊維の力学物性	93
5-3-3	繊維構造	94
5-3-4	繊維構造形成のメカニズム	96
5-4	結言	96
第6章 低立体規則性ポリプロピレン弾性繊維の繊維構造・物性に及ぼす芯鞘型複合紡糸の効果 —一定添加量高立体規則性成分の繊維表層への局在化効果—		113
6-1	緒言	113
6-2	実験	113
6-2-1	試料	113
6-2-2	芯鞘型複合繊維の熔融紡糸	114
6-2-3	弾性回復率測定	114
6-2-4	引張試験	115
6-2-5	広角 X 線回折 (WAXD) 測定	115
6-2-6	複屈折測定	115
6-2-7	示差走査熱量計 (DSC) 測定	115
6-3	結果と考察	115
6-3-1	熔融紡糸結果	115
6-3-2	繊維の力学物性	116
6-3-3	繊維構造	117
6-3-4	繊維構造形成のメカニズム	118
6-4	結言	119
第7章 低立体規則性ポリプロピレンを用いた弾性スパンボンド不織布の工業化検討		132
7-1	緒言	132
7-2	実験	133
7-2-1	試料	133
7-2-2	スパンボンド不織布成形機	133
7-2-3	弾性不織布の成形	133
7-2-4	弾性回復率測定	134
7-2-5	伸長状態における応力緩和	134
7-2-6	熱収縮率測定	135

7-2-7	小角エックス線散乱 (SAXS) 測定	135
7-2-8	示差走査熱量計 (DSC) 測定	135
7-3	結果と考察	135
7-3-1	ブレンド繊維からなる不織布の成形性と物性	135
7-3-2	芯鞘型複合繊維化が不織布の成形性, 物性に及ぼす効果	136
7-3-3	連続伸縮による弾性回復率の変化に繊維組成が及ぼす効果	136
7-3-4	伸長状態における張力緩和に繊維組成が及ぼす効果	136
7-3-5	不織布の熱収縮変形に繊維組成が及ぼす効果	137
7-4	結言	138
第8章	総括	156

## 第1章 緒論

これまで、繊維や不織布、フィルム、ボトル、射出成形品などの高分子材料を用いた製品の構造や特性について様々な研究がなされてきた。これらの製品の特性は高次構造と密接な関係がある。これに対し、ポリエチレン (PE) , ポリプロピレン (PP) を始めとするポリオレフィンの分野を中心に、材料設計の段階から成形加工における高次構造の形成挙動を制御しようとする研究が注目されている。分子量、分子量分布、立体規則性の制御や、共重合、ブレンドなどの材料設計が、構造形成の制御方法として効果的である<sup>1)</sup>。

従来、PE, PP などの重合には Ziegler-Natta 触媒が用いられてきた。これに対し、メタロセン触媒の開発により、分子量分布や組成分布の狭分布化、長鎖分岐の取り込み、立体規則性の高度制御など、特殊な特性の発現を意図した新たな分子設計も可能になってきた<sup>2)</sup>。

特に最近の動向として、軟質なプロピレン系重合体を、通常グレードのポリプロピレンにブレンドし、樹脂改質剤として活用する方向での開発が活発化しており、成形性の改善、成形品の透明性や力学特性の向上などの観点から多くの検討がなされている<sup>2)~8)</sup>。

ポリプロピレンを軟質化する手法としては、(1) エチレンとプロピレンを共重合させる、(2) ゴムなどのエラストマー成分を加える、(3) プロピレン重合体において立体規則性を低下させる、等の手法が知られており、樹脂改質材としてだけでなく、軟質なプロピレン系重合体を主成分とすることにより、成形品がエラストマー特性を発現することにも注目され、成形性や力学特性と高次構造の関係など、様々な視点から多くの検討がなされている<sup>9)~15)</sup>。

プロピレン/エチレン共重合体エラストマーは、すでに世界で工業化が成されており、Dow Chemical社のVERSIFYやExxonMobil Chemical社のVistamaxxを始め様々な材料が市場に流通しており、また、用途に応じたグレード開発も活発に行われている。一方で、このような共重合体エラストマーの材料の特性についての報告は現在も数多くなされている。

Hsiaoらは<sup>16)~19)</sup>、プロピレン/エチレン共重合体エラストマーとアイソタクチックポリプロピレンのブレンドにおいて、エラストマーのブレンド分率が、結晶構造や熱物性、力学物性に及ぼす効果について検討しており、特にエラストマーのブレンド率25~50%においてエラストマー特性の強度のバランスに優れた物性を示すことを見出している。ただし、高次構造解析の結果、これらの2種のポリマーは相溶しないことが確認されている。また、プロピレン/エチレン共重合体エラストマーの伸縮変形における高次構造変化を、ヒステリシス測定と広角X線回折測定、小角X線散乱測定の同時測定によりモデル化しており、初期の変形におけるラメラの破壊が永久ひずみとなり、その後の伸縮変形では、伸長変形による配向誘起の結晶ラメラがネットワーク構造の架橋点の役割を果たし、一方でタイ分子鎖が伸縮の役割を果たすとしている。

Hiltnerらは<sup>20)~22)</sup>、プロピレン/エチレン共重合体エラストマーにおいて、エチレン含量が構造・物性に及ぼす影響について検討し、エチレン含量の増加に伴い、ポリマーが軟質な性質を示し、高い弾性回復特性を示すことを見出している。また、同じ組成のプロピレン/エチレン共重

合体エラストマーにおいて、ポリマーの製造に用いる触媒種の違いが構造・物性に及ぼす影響についても議論している。更には、このような共重合体エラストマーブレンドの相溶性についても、検討しており、2種のポリマー間に一定量以上のエチレン含量差がある場合に、非相溶系となることを明らかにしている。また、エラストマー特性発現のメカニズムについて、伸縮変形における延伸倍率が、ヒステリシス挙動や伸縮変形後の結晶構造、モルフォロジーに与える影響という観点からアプローチしている。

一方、モノマーを用いた共重合を行わずにエラストマー特性を発現させる方法として、ポリプロピレンの低立体規則性が挙げられる。ポリプロピレンの立体規則性を制御する試みは、メタロセン触媒によるポリマー末端規制重合により得られたアイソタクチックポリプロピレン(IPP) / アタクチックポリプロピレン(APP) 混合物に始まり、 $C_1$ 対称性の単架橋メタロセン触媒や非架橋の置換フェニルインデン錯体を用いたステレオブロックポリプロピレンの合成など、組成分布が広い低立体規則性ポリプロピレンの開発などがある。しかし、いずれの系でも、立体規則性の異なる成分が含まれており、実用物性に問題があった。また、その特異な重合機構から、広範かつ精密なポリマーの一次構造制御のためには、製造条件への制約が多く、いまだ事業化には至っていない現状があることが金丸らによって報告されている<sup>23)</sup>。

これに対し南らは、 $C_2$ 対称を持ち、かつ二架橋構造のシリレン二架橋ビスインデンル錯体から、低立体規則性に制御された高分子量の低結晶性ポリプロピレンが高活性で得られることを見出した。この低結晶性ポリプロピレンは、従来の軟質なポリプロピレンに比べ、高結晶成分、非結晶成分を含まない組成の均一なポリマーである<sup>8), 24)~28)</sup>。この結果、従来にはない、組成が均一な高分子量の低立体規則性プロピレン(開発名: LMPP) が、高活性で得られるようになり、工業生産可能なレベルに達することを見出し、世界で初めて軟質のプロピレン単独重合体の工業化に成功している。

工業化が非常に困難であった、立体規則性を制御したポリプロピレン単独重合体であるが、材料の特性や構造・物性に関する研究報告は数多くなされている。

Rosaらは<sup>29)~36)</sup>、シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) の研究に端を発し、sPPのX線構造解析や1次構造解析を行うなかでSyndio-tacticityの制御に着目し、特にsPPを高分子量・低Syndio-tacticityに制御することで、ポリマーがエラストマー特性を発現することを見出している。一方で、 $[mmr]=25\%$ 程度まで低化させると、sPPは結晶化できなくなり、非晶性のポリマーとなることも見出している。エラストマー特性の解析においては、ポリマーの伸長過程における結晶構造変化や、高次構造の温度依存性、伸長状態における経時での構造物性変化などの観点からアプローチしている。この後、アイソタクチックポリプロピレン (iPP) にも着目し検討を開始する。種々のメタロセン触媒を用いて、高立体規則性から低立体規則性まで立体規則性を幅広く変化させた際の、立体規則性と力学物性や熱物性、結晶構造の関係について検討し、特に立体規則性を低く制御することで、エラストマー特性を発現することを報告している。また、低立体規則性ポリプロピレンの高次構造解析を通し、DSCの融解ピークが2つ存在する構造であることや、 $\square$ 晶以

外に□晶を形成する可能性があることを述べている。更に、結晶と非晶の中間構造体（mesomorphic form / mesophase）が存在し、弾性回復特性に大きく寄与していることなどを報告している。このように低立体規則性に制御したポリプロピレンと、高立体規則性に制御したポリプロピレンをブレンドし、低立体規則性成分の分率によって構造・物性がどのように変化するかについても検討を行っている。

また武部らは<sup>37)</sup>、この低立体規則性ポリプロピレンについて、立体規則性の低下に伴い融点と融解エンタルピーが単調に減少し、メソペンタッド分率[mmmm]が30 mol%以下で結晶性を喪失すること、立体規則性を変化し、架橋点として振舞う結晶ラメラ相とゴム弾性を発現させる非晶相の配分比を適度に制御することによって、エラストマー的特性を発現できることを報告している。また、エラストマー性の制御に関しては、分子量も重要な因子であり、弾性特性は非晶相内の分子鎖の絡み合いと密接に関連していることを考察している。

このように、ポリオレフィン系のエラストマーについて、その材料の特性や、構造・物性の関係、弾性特性の発現機構などについては非常に多くの検討がなされている。また、このような特殊な性質を活かし、実際の成形品に活用するための開発は盛んに行われているものの、例えば繊維やフィルムなどの分野に適用した場合の、高次構造形成挙動や構造と物性の関係などについては、あまり多くの報告がなされていない。

ポリプロピレン繊維の市場として、特に不織布製おむつ、生理用品をはじめとした衛生材料用途をターゲットとした不織布分野が挙げられる。世界の不織布生産の用途において、衛生材料用途の生産数量は圧倒的に大きく、またその成長率も大きい<sup>38)</sup>。特に不織布製おむつの市場においては、中国をはじめとしたアジア地域や、中南米、東欧市場の成長が著しく、乳幼児用不織布おむつのみならず、大人用老人おむつの開発も年々進んでいる。おむつ用途における不織布の素材としては、ポリプロピレン（PP）スパンボンド不織布が主流となっており<sup>39)</sup>、軽量で適度の強度を有し、耐医薬品性、リサイクル性にも優れ、コスト的にも競争力があることが特徴である<sup>40)</sup>。

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

紡糸速度を高速化すると、紡糸線上において繊維破断が発生し易くなり、不織布の外観不良や物性低下に繋がるため、高速紡糸条件下での安定した紡糸性が求められる。このため、安定した状態で細繊維化を可能とする紡糸性改質材が求められており、結晶性プロピレン系共重合体などが知られている検討されている。しかしながら、先にも述べたように、結晶性プロピレン系重合体はポリプロピレンとの相溶性に劣るため、混練性の低下や成形時に糸切れが発生するなどの紡糸性低下を引き起こしやすいことが問題となっている。

一方、伸縮性能が求められる部材の製造は、現在、ウレタンゴム系や、架橋ポリマーを用いた

弾性フィルムなどが多く使用されている。これらの材料は非常に優れた伸縮性能を有する反面、原材料コストが高い、製造工程が複雑化するなどの課題があり、軟質なオレフィン系エラストマーを用いた弾性繊維及び弾性スパンボンド不織布の開発が活発化している。

スパンボンド不織布の成形性や性能の改良において、不織布を構成する繊維一本一本の高次構造や力学物性を把握し、制御することが望まれているが、スパンボンド不織布成形機は、その構造上繊維一本の繊維構造形成を観察することが困難であり、また、成形品である不織布から、繊維を一本を取り出し、その構造・物性を評価することも非常に難しい。一方、スパンボンド不織布は熔融紡糸工程によって紡糸されることから、単繊維の熔融紡糸により繊維構造形成挙動を把握し、得られる繊維の構造・物性を把握することは非常に有意義である。

このような背景から、本研究では、立体規則性を低く制御した組成分布制御PP（低立体規則性PP）を用いたPP繊維の熔融紡糸において、低立体規則性PPを高立体規則性PP繊維の成形改質材として用いた場合や、低立体規則性PPを主成分として用いた場合の、成形性や繊維構造形成挙動、繊維の構造・物性について検討する。

第2章では、熔融紡糸に一般的に用いられる高立体規則性PPに対する低立体規則性PPの添加効果について、特に、熔融紡糸における可紡性及び得られる繊維の構造・物性に対し、低立体規則性成分の立体規則性、分子量、添加量が及ぼす影響に注目して検討する。

第3章では、第2章での検討結果をPPスパンボンド不織布成形に応用し、高立体規則性PPと低立体規則性PPから成る相溶性ブレンドを用いて、繊維直径が細く、均一性、強度、柔軟性のバランスに優れる不織布製造の工業化検討を実施する。

第4章では、特に立体規則性を低く制御した低立体規則性PPを用いて熔融紡糸を行い、弾性回復特性を有した繊維の製造を行う。また、得られる繊維の経時変化について構造・物性の観点から検討する。更に、高立体規則性成分の添加が繊維の紡糸性や構造・物性に及ぼす影響についても検討する。

第5章では、低立体規則性PP繊維を芯鞘型複合繊維構造とし、その鞘成分にのみ高立体規則性成分を添加することで、高い弾性回復特性を維持したまま、繊維の表層のみ結晶化を促進させ、成形性と弾性回復特性のバランスに優れる繊維の製造を目指す。ここでは、鞘成分に添加する高立体規則性成分量を一定にし、鞘成分の厚みを調整することにより、その繊維組成が物性や高次構造に及ぼす影響につき検討を行う。

第6章では、低立体規則性PPを用いた芯鞘型複合繊維の熔融紡糸において、繊維全体における高立体規則性PPの添加量が一定になるよう、鞘成分ブレンドの組成と鞘成分の厚みのバランスを調整し、繊維組成が繊維の構造・物性に及ぼす影響につき検討した。

第7章では、第4章～第6章での検討結果をPPスパンボンド不織布成形に応用し、不織布を構成する繊維を芯鞘の複合繊維化し、その鞘成分に高立体規則性ポリプロピレンを添加することにより、成形性と弾性回復性のバランスに優れる不織布製造の工業化検討を実施する。

## [参考文献]

- 1) 鞠谷雄士: 成形加工におけるプラスチック材料 (プラスチック成形加工学会編), 14 (1998), シンガポール出版
- 2) 浜田直士, 伊崎健晴: 図解プラスチック成形材料 (プラスチック成形加工学会編), 67 (2006), 工業調査会
- 3) 川辺邦昭, 安井基泰, 宇於崎浩隆: 成形加工, 18 (5), 340 (2006)
- 4) 川辺邦昭, 安井基泰, 宇於崎浩隆: 成形加工, 19 (6), 355 (2007)
- 5) 出光石油化学 (株) : 成形加工, 14, (8), 510 (2002)
- 6) 住友化学 (株) : 成形加工, 17 (2), 119 (2005)
- 7) 三井化学 (株) : 成形加工, 19 (1), 38 (2007)
- 8) 南裕: 出光技報, 48 (3), 96 (2005)
- 9) S. Bensason, E. V. Stepanov, S. Chum, A. Hiltner, and E. Baer. *Macromolecules*, 30, 2436-2444 (1997)
- 10) P. Steve Chum and Kurt W. Swogger. *Prog. Polym. Sci.*, 33, 797-819 (2008)
- 11) K. Jeon, Y. L. Chiari, and R. G. Alamo. *Macromolecules*, 41, 95-108 (2008)
- 12) Liberata Guadagno, Concetta D'Aniello, Carlo Naddeo, Vittoria Vittoria, Stefano Valdo Meille, *Macromolecules*, 35, 3921-3927 (2002)
- 13) Liberata Guadagno, Concetta D'Aniello, Carlo Naddeo, Vittoria Vittoria, Stefano Valdo Meille, *Macromolecules*, 37, 5977-5984 (2004)
- 14) Xiuqin Zhang, Ying Zhao, Zhigang Wang, Chunxiao Zheng, Xia Dong, Zhiqiang Su, Peiyu Sun, Dujin Wang, Charles C. Han, Duanfu Xu, *Polymer*, 46, 5956-5965, (2005)
- 15) Roger A. Phillips, Robert L. Jones, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1912-1920 (1999)
- 16) Li-Zhi Liu, Benjamin S. Hsiao, Bruce X. Fu, Shaofeng Ran, Shigeyuki Toki, Benjamin Chu, Andy H. Tsou, and Pawan K. Agarwal *Macromolecules*, 36, 1920-1929 (2003)
- 17) Shigeyuki Toki, Igors Sics, Chris Burger, Dufei Fang, Lizhi Liu, Benjamin S. Hsiao, Sudhin Datta, and Andy H. Tsou. *Macromolecules*, 39, 3588-3597 (2006)
- 18) Fanny Deplace, Zhigang Wang, Nathaniel A. Lynd, Atsushi Hotta, Jeffrey M. Rose, Philip D. Hustad, Jun Tian, Hisashi Ohtaki, Geoffrey W. Coates, Fumihiko Shimizu, Kousou Hirokane, Fumiyoshi Yamada, Yong-Woo Shin, Lixia Rong, Jie Zhu, Shigeyuki Toki, Benjamin S. Hsiao, Glenn H. Fredrickson and Edward J. Kramer. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, 48, 1428-1437 (2010)
- 19) Feng Zuo, Yimin Mao, Xiaowei Li, Christian Burger, and Benjamin S. Hsiao, Hongyu Chen and Gary R. Marchand. *Macromolecules*, 44, 3670-3673 (2011)
- 20) H. P. Wang, D. U. Khariwala, W. Cheung, S. P. Chum, A. Hiltner, and E. Baer. *Macromolecule*, 40,

- 2852-2862 (2007)
- 21) B. C. Poon, P. Dias, P. Ansems, S. P. Chum, A. Hiltner, E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 489–499 (2007)
  - 22) C. H. Stephens, B. C. Poon, P. Ansems, S. P. Chum, A. Hiltner and E. Baer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 1651-1658 (2006)
  - 23) 金丸正美, 南裕, 武部智明, 岡本卓司 : 高分子講演会予稿集 (2013)
  - 24) 武部智明 : 出光技報, 53 (2), 171-178 (2010)
  - 25) 南裕, 武部智明, 金丸正美, 岡本卓治, *Polymer Preprints, Japan*, 61, (1), 25 (2012)
  - 26) 武部智明, 成形加工, 25, (6), 280, (2013)
  - 27) 西田将之, 本誌, 56, (1), 89 (2013)
  - 28) 岡本卓治, 本誌, 55, (2), 109 (2012)
  - 29) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Annunziata Di Capua, Luigi Resconi, Simona Guidotti, Isabella Camurati, Ilya E. Nifant'ev, and Ilya P. Laishevtsev *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 17040-17049 (2004)
  - 30) Claudio De Rosa and Finizia Auriemma. *Polym. Chem.*, 2, 2155-2168 (2011)
  - 31) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Giordano De Lucia, Luigi Resconi, *Polymer*, 46 9461–9475 (2005)
  - 32) Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Claudio De Rosa, and Carmine Invigorito, *Macromolecule*, 44, 6026–6038 (2011)
  - 33) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Luigi Resconi, and Isabella Camurati, *Chem. Mater.*, 19, 5122-5130 (2007)
  - 34) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Luigi Resconi and Isabella Camurati. *Macromolecules*, 40, 6600-6616 (2007)
  - 35) Claudio De Rosa, Maria Carla Gargiulo, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Abbas Razavi, *Macromolecules*, 35, 9083-9095 (2002)
  - 36) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, *Macromolecules*, 36, 7607-7617 (2003)
  - 37) 武部智明, 南裕 : 高分子 59, 853-856 (2010)
  - 38) 株式会社 東レリサーチセンター : 不織布の最新技術と用途展開, P.6 (2011), 株式会社黎明社
  - 39) 株式会社 東レリサーチセンター : 不織布の最新技術と用途展開, P.330-334 (2011), 株式会社黎明社
  - 40) 株式会社 東レリサーチセンター : 不織布の最新技術と用途展開, P.36-38 (2011), 株式会社黎明社

## 第 2 章 ポリプロピレンの高速溶融紡糸における低立体規則性成分ブレンドの効果

### 2-1 緒言

従来、ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) などの重合にはZiegler-Natta 触媒が用いられてきた。これに対し、メタロセン触媒の開発により、分子量分布や組成分布の狭分布化、長鎖分岐の取り込み、立体規則性の高度制御など、特殊な特性の発現を意図した新たな分子設計も可能になってきた<sup>1)</sup>。特に最近の動向として、このような特殊な分子構造をもつポリマーを、通常グレードのポリマーにブレンドする樹脂改質剤として活用する方向での開発が活発化しており、成形性の改善、成形品の透明性や力学特性の向上などに対して有用であるという報告がなされている<sup>1)~7)</sup>。

PP繊維の溶融紡糸においては、用いるポリマーのMFR、分子量、分子量分布、立体規則性の制御や、共重合、ブレンドなどの材料設計が、得られる繊維の構造形成・物性は著しい影響を受ける<sup>8)~12)</sup>。

繊維の溶融紡糸では、流動場で高次構造が発達し、多くの場合シシカバブ (Shish-Kebab) 構造が形成されることは良く知られている。このとき、比較的高分子量の分子鎖がシシ部の形成の開始に深く関与し、一方、シシの周りにエピタキシャル成長するカバブはラメラ構造を形成し、比較的低分子量の成分で構成されると考えられている<sup>13)~15)</sup>。従って、分子量分布は流動場での高次構造形成挙動を支配する重要な因子となる。一方、立体規則性は結晶化挙動に大きな影響を及ぼす因子であり、特に流動場の構造形成では、結晶化に伴う自発的配向形成という観点からも最終構造を支配する重要な因子となる<sup>16)</sup>。

これまでも、ポリプロピレンの一次構造が繊維の構造形成や物性に及ぼす効果に関し、組成分布制御PPを用いた高速溶融紡糸の検討・報告がなされている<sup>17)</sup>。汎用の繊維グレードPPを基準試料とし、平均した立体規則性と分子量が基準試料と同程度になるように調整した、立体規則性、分子量が異なる2種の組成分布制御PPのブレンド物を用いて、高速溶融紡糸実験を行った。一般的には分子量分布が広がっていると可紡性が低下するとされていたが、基準試料に対し、組成分布制御PPブレンドの可紡性は大幅に向上する結果となった。繊維構造形成挙動の解析から、組成分布制御PPブレンドを用いることで、ネック状変形などの細化挙動や配向状態が大きく変化し、可紡性の向上に繋がることが示唆されたが、ポリマーの分子量や立体規則性がそれぞれ可紡性や繊維構造・物性に及ぼす効果については明確化することが出来ていない。

これらの点を考慮して本章では、溶融紡糸に一般的に用いられる高立体規則性PP に対する低立体規則性PP の添加効果について、特に、溶融紡糸における可紡性及び得られる繊維の構造・物性に対し、低立体規則性成分の立体規則性、分子量、添加量が及ぼす影響に注目して検討を行った。

## 2-2 実験

### 2-2-1 試料

高立体規則性ポリプロピレン (Y-2000GV, (株) プライムポリマー) を基準試料 (IPP) とし、立体規則性が中程度で低分子量のポリプロピレン (MPP-L), 立体規則性が低い低分子量のポリプロピレン (LPP-L), 立体規則性が低い高分子量のポリプロピレン (LPP-H) の3種類の樹脂を基準試料に適宜ブレンドして試料を調製した。

ブレンドは二軸スクリー押出機を用いて行い、押出温度は200 °C とした。使用した樹脂の重量平均分子量 (Mw), 多分散度 (Mw/Mn) および融点 (Tm) をTable 2-1に示した。

MPP-LとLPP-Lは同程度の分子量および分子量分布を有しているが、IPPに比べると、分子量は6分の1程度の低分子量である。逆にLPP-HはIPPの2倍以上の高分子量である。一方、IPPの融点が167.5 °Cであるのに対し、MPP-Lは98.0 °C, LPP-LとLPP-Hは70.0 °Cと低い値を示しており、IPPに比べいずれの試料も立体規則性が低いこと、特にLPP-LとLPP-Hは同程度の立体規則性を有し、その程度はIPPに比べ著しく低いことが分かる。

高速溶融紡糸による繊維の作製には、基準試料のみからなるIPP-100, IPPにMPP-LあるいはLPP-Lを10 wt%添加したMPP-L-10およびLPP-L-10, IPPにLPP-Hを5, 10, 20 wt%添加したLPP-H-5, LPP-10, LPP-20の7種類の材料を用いた。2種類の樹脂ブレンドは、直径40 mm の強混練タイプスクリーを装着した単軸押出機 (田辺プラスチック機械, VS40) を用い、押出速度8 kg/hour で行った。

**Table 2-1** Weight-average molecular weight (Mw), polydispersity (Mw / Mn) and melting temperature (Tm) of PPs used for preparation of blends

Sample code	Mw	Mw/Mn	Tm (°C)
IPP	197×10 <sup>3</sup>	2.86	167.5
MPP-L	30×10 <sup>3</sup>	1.90	98.0
LPP-L	31×10 <sup>3</sup>	1.80	70.0
LPP-H	430×10 <sup>3</sup>	2.20	70.0

### 2-2-2 高速溶融紡糸とオンライン直径計測

Figure 2-1に、高速溶融紡糸機及びオンライン直径計測の概要図を示した。直径25 mm の単軸スクリー押出機とギアポンプからなる押出系に、ノズル孔径0.6 mm, ノズル数10の口金を装着し、吐出温度230 °C, 単孔吐出量2.0 g/minで材料を吐出させた。吐出した糸は、口金面の下方3.5 m の位置に設置した高速巻取装置により巻き取った。このとき、紡糸速度を1 km/minから1 km/min刻みで増加させ、各試料について到達可能な最大巻取速度を可紡性として評価した。

繊維の紡糸線上における細化挙動を調べるため、オンラインで直径計測を行った。測定には平

行レーザー投射型の外径測定器（Zimmer OHG, Model 460/A10）を用い、吐出口から30 cmの位置から10 cm間隔で250 cmまで計測を行った。測定は繊維1本の紡糸線に対して行った。また、測定時間は6秒間、サンプリング周波数は1 kHz とした。

### 2-2-3 複屈折測定

干渉顕微鏡（Carl-Zeiss 社製）を用い、繊維の直径と干渉縞のシフト量を測定し、繊維軸に対し平行および垂直方向の屈折率（ $n_{//}$ ,  $n_{\perp}$ ）を計測し、 $n_{//}$ と $n_{\perp}$ の差から複屈折 $\Delta n$ を算出した。

### 2-2-4 広角 X 線回折（WAXD）測定

X線発生装置（Rigaku社製 RMT-18HFVE）およびCCD（Rigaku Denki, RTM-18HFVE, CCD MERCURY）を用い、平行に引き揃えた繊維束の広角X線回折（WAXD）像を撮影した。X線の出力は、電圧45 kV、電流60 mA とし、照射時間10秒で5回積算して回折像を得た。

### 2-2-5 温度変調示差走査熱量計（MDSC）測定

各繊維試料の熱物性をMDSC装置（TA instruments 社製 Q100）を用いて測定した。窒素ガス雰囲気下で昇温速度3 °C/min、温度変調幅 $\pm 1$  °C、周期60 sで230 °Cまで昇温した。但し、今回の解析では総熱流量のDSC 曲線のみを用いた。

### 2-2-6 引張試験

引張試験機（東洋測器社製テンシロンUTM-4L）を用いて繊維の応力-ひずみ（S-S）曲線の測定を行った。測定は単繊維について行い、試料長は20 mm、ひずみ速度は1 /minとした。少なくとも10本の試料の測定結果を平均して初期弾性率、破断強度、破断ひずみを得た。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 低立体規則性成分の立体規則性の効果

ここでは、同程度の分子量と分子量分布を有し立体規則性の異なるMPP-LとLPP-LをそれぞれIPPに10 wt% 添加したMPP-L-10およびLPP-L-10の熔融紡糸を行い、紡糸挙動および得られた繊維の構造・物性をIPP-100の結果と比較することにより、低立体規則性成分の立体規則性の程度の差異の影響について検討を行った。

Table 2-2 に各試料の最大巻取速度を示した。IPP-100 は巻取速度が5 km/min まで紡糸可能であったのに対し、MPP-L-10 及び LPP-L-10 の最大巻取速度はそれぞれ6 km/min、9 km/min となり、添加するPPの立体規則性が低い試料の可紡性が高いという結果が得られた。

**Table 2-2** Attainable maximum take-up velocity in high-speed melt spinning of various PP blends

Blend Sample Code	Composition (wt%)	Maximum Take-up Velocity (km/min)
IPP-100	IPP = 100	5
MPP-L-10	IPP / MPP-L = 90 / 10	6
LPP-L-10	IPP / LPP-L = 90 / 10	9

可紡性向上の原因について検討するため、紡糸線に沿った繊維直径変化のオンライン計測を行った。IPP-100, MPP-L-10, LPP-L-10について、種々の紡糸速度における細化挙動をFigure 2-2にそれぞれ示す。巻取速度の高速化に伴い、細化の完了点が上流にシフトするとともに、紡糸線が固化し直径が一定になる直前に急激な細化が進むいわゆるネック状変形が観測された<sup>18), 19)</sup>。巻取速度1~4 km/min におけるIPP-100, MPP-L-10, LPP-L-10の細化曲線をFigure 2-3にそれぞれ示す。特に3~4 km/minの速度域ではネック状変形が観測されるが、IPP-100 に対し、MPP-L-10, LPP-L-10の順に細化の完了点が下流にシフトするとともに、細化曲線の形状が緩やかになっていることがわかる。この結果は、低分子量成分の添加により伸長粘度が低下し、紡糸応力が低下することで、配向結晶化が抑制され固化点が下流側へシフトすることに加え、結晶性の低い低立体規則性成分の添加が、紡糸線の結晶化の抑制とそれに伴う固化点の下流へのシフトにつながることを示唆している。一般に高速紡糸においては、ネック状変形的位置が下流側にシフトすると、固化温度の低下、空気抵抗応力の低減などの効果により可紡性が向上することが知られているが<sup>20)</sup>、本研究で見出された可紡性の向上も、このネック状変形位置の変化が一因になっていると考えられる。なお、同様の可紡性の向上は、我々が既に報告した、2種類の組成分布制御PP、すなわち高立体規則性低分子量成分および低立体規則性高分子量成分からなるポリマー及び高立体規則性高分子量成分および低立体規則性低分子量成分からなるポリマーの両方の熔融紡糸において確認されている<sup>17)</sup>。

得られた繊維について測定した、巻取速度に対する複屈折の変化をFigure 2-4に示した。複屈折は巻取速度1~2 km/minの間で急激に増加し、さらに高速側では飽和傾向を示した。同じ巻取速度で比較すると、IPP-100に対しMPP-L-10, LPP-L-10は同程度もしくは僅かに低い複屈折を示した。PPの高速紡糸において、特に分子配向が急激に増加する領域の複屈折の値は、紡糸線応力と材料の結晶性の影響を受ける。Figure 2-4の結果においてMPP-L-10, LPP-L-10がIPP-100に比べ低い複屈折を示したのは、低分子量成分添加による低応力化と低立体規則性成分添加による結晶化度低下の影響によるものと考えられる。

Figure 2-5に繊維のWAXD像を示した。いずれのポリマーについても、巻取速度2 km/min 以上で高配向の単斜晶が形成されていることがわかる。なお、最も低角度側に現れる(110)反射が子午線付近にも観測されるのは、c軸配向結晶に加えa\*軸配向結晶が共存していることを示している。これに対し1 km/min では比較的low配向の構造が形成されており、ポリマー間の相違も明瞭に観測

された。そこで赤道付近に現れる結晶反射について詳細に検討するため、方位角 $\phi=85\sim 95^\circ$ で強度を積分し、回折角 $2\theta < 35^\circ$ の範囲で強度分布を求めた。その結果をFigure 2-6に示す。IPP-100では単斜晶の(110), (040), (130)反射が明瞭に分離して観測されるのに対し、MPP-L-10, LPP-L-10では二つのピークのみが観測され、スメクチック晶が形成されていることがわかる。

MDSC 測定により得られた総熱流量の DSC 曲線を用い、結晶融解ピークから式(2-1)を用いて結晶化度を算出した。ここで $\Delta H_m$  および $\Delta H_m^0$  は、それぞれ試料および完全結晶の結晶融解熱量を表し、PP の完全結晶の融解熱量は 209 J/g とした<sup>21)</sup>。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad \Delta H_m^0 = 209(J/g) \quad (2-1)$$

各試料の結晶化度の紡糸速度依存性を Figure 2-7 に示す。結晶化度は、紡糸速度 1 km/min から 2 km/min の間で急激に増加し、その後速度増加とともに僅かに増加する傾向を示した。但し、1 km/min の MPP-L-10 及び LPP-L-10 の結果は単斜晶換算の結晶化度である。異なる低立体規則性成分を添加した MPP-L-10, LPP-L-10 は単斜晶のみ観測される 2 km/min 以上においても、IPP-100 に対し全体的に結晶化度が低下した。その低下率は IPP-100 に対して両ポリマーとも約 10% であり、添加した低立体規則性成分の立体規則性の影響をほとんど受けていないことから、ブレンド内で MPP-L 及び LPP-L はほとんど結晶化していないと考えることができる。

Figure 2-8 に引張試験により得た各試料の代表的な応力—ひずみ (S-S) 曲線を示す。低紡糸速度域では 1 次降伏が明瞭で特に 1 km/min では応力が平坦になる自然延伸領域が観測された。一方、3 km/min 以上ではひずみの増加に対する応力の増加率が徐々に低下する比較的単調な形状を示すが、伸長の初期の領域を比較すると、紡糸速度の増加に伴い高い応力値を示していることがわかる。

Figure 2-9 に S-S 曲線を解析して得た初期弾性率と破断強度の紡糸速度依存性を示した。同じ巻取速度で比較すると、立体規則性の低い成分を添加することで繊維は低弾性率化するが、最終到達値には添加した成分の立体規則性や分子量の効果は見られなかった。一方、破断強度については、低分子量成分添加による低下が確認されたが、添加した成分の立体規則性の違いの影響は確認できなかった。

### 2-3-2 低立体規則性成分の分子量の効果

ここでは、立体規則性が同程度で分子量の異なる LPP-H, および LPP-L を IPP に 10 wt% 添加した LPP-H-10 と LPP-L-10 の結果を比較することにより、低立体規則性成分の分子量の影響について検討した。

Table 2-3 に各試料の最大巻取速度を示した。IPP-100 は巻取速度が 5 km/min まで紡糸可能であったのに対し、LPP-H-10 は 7 km/min, LPP-L-10 は 9 km/min となり、低立体規則性成分の分子量が基

準試料に比べ大きい場合および小さい場合の両者において可紡性が向上することがわかった。但し、同程度の立体規則性のものを等量添加した場合、添加物の分子量が低い方が可紡性の改善効果は高いと言える。

**Table 2-3** Attainable maximum take-up velocity in high-speed melt spinning of various PP blends

Blend Sample Code	Composition (wt%)	Maximum Take-up Velocity (km/min)
IPP-100	IPP = 100	5
LPP-H-10	IPP / LPP-H = 90 / 10	7
LPP-L-10	IPP / LPP-L = 90 / 10	9

Figure 2-10にオンライン直径計測によって得た巻取速度1～5 km/minにおけるIPP-100, LPP-H-10, LPP-L-10の細化曲線を示した。2-3-1節で述べたように、IPP-100に比べLPP-L-10の固化点は下流にシフトしている。LPP-H-10については、高分子量成分の添加による紡糸応力の増加、配向結晶化の促進を通じた固化点の上流へのシフトが予測されたが、IPP-100とLPP-L-10の中間的位置～IPP-100とほぼ同じ位置で固化点が観測された。この結果は、低立体規則性成分の添加が紡糸線上での結晶化を抑制し、固化点を下流側へシフトさせる効果があることを示唆していると考えられる。

ここで、IPP-100とLPP-H-10の細化挙動の違いを更に詳細に検討するため、吐出口からの距離の異なる各位置における直径の測定データの出現頻度分布の解析を行った。巻取速度5 km/minの結果をFigure 2-11に示す。40 cmの頻度分布に注目すると、IPP-100では細化の完了した値のピークと直径の大きい側への裾が見られるのに対し、LPP-H-10では細化の完了に相当するピークは見られない。すなわちIPP-100に対しLPP-H-10は、固化点の位置のゆらぎが小さく、また細化完了点が明らかに下流側へシフトしている事が読み取れる。固化点の位置のゆらぎが小さいのは、高分子量成分添加による紡糸線張力の増加によるものと考えられる。

得られた繊維について測定した、巻取速度に対する複屈折の変化をFigure 2-12に示した。複屈折は巻取速度1～2 km/minの間で急激に増加し、さらに高速側では飽和傾向を示した。同じ巻取速度で比較すると、IPP-100に対しLPP-H-10は同程度もしくは僅かに高い複屈折を示し、一方LPP-L-10は低い複屈折を示した。PPの高速紡糸において、特に分子配向が急激に増加する領域の複屈折の値は、紡糸線応力と材料の結晶性の影響を受ける。すなわち、分子量が高い場合は高い伸長応力に起因した複屈折増加が起こり、一方、結晶性が高い方が配向結晶化による自発的分子配向形成が進み、複屈折は高い値を示すと考えられる。Figure 2-12の結果においてLPP-L-10がIPP-100に比べ低い複屈折を示したのは、低分子量成分添加による低応力化と低立体規則性成分添加による結晶化度低下の影響によるものと考えられる。一方、LPP-H-10がIPP-100に比べ僅かに高い複屈折を示したのは、高分子量成分添加による高応力化の効果と低立体規則性成分添加による

結晶化度低下の効果が競合した結果と考えることができる。

Figure 2-13に繊維のWAXD像を示した。いずれのポリマーについても、巻取速度2 km/min以上で高配向の単斜晶が形成されていることがわかる。なお、最も低角度側に現れる(110)反射が子午線付近にも観測されるのは、c軸配向結晶に加えa\*軸配向結晶が共存していることを示している。これに対し1 km/minでは比較的low配向の構造が形成されており、ポリマー間の相違も明瞭に観測された。そこで赤道付近に現れる結晶反射について詳細に検討するため、方位角 $\phi = 85 \sim 95^\circ$ で強度を積分し、回折角 $2\theta < 35^\circ$ の範囲で強度分布を求めた。その結果をFigure 2-14に示す。IPP-100では単斜晶の(110), (040), (130)反射が明瞭に分離して観測されるのに対し、LPP-L-10では二つのピークのみが観測されスメクチック晶が形成されていることがわかる。一方、LPP-H-10では両者のピークが重なって観測され、2種類の結晶形が混在した構造を示している。結晶形がスメクチック晶から単斜晶に変化することは、紡糸過程での結晶化がより高温で起こることを示唆しているため、この結果はFigure 2-10で紡糸速度5 km/minについて示した、紡糸線の固化点の位置がLPP-L-10, LPP-H-10, IPP-100の順に紡糸口金に近づく傾向と一致しているといえる。

DSC測定の結果を解析して得た各試料の結晶化度の紡糸速度依存性をFigure 2-15に示す。結晶化度は、紡糸速度1 km/minから2 km/minの間で急激に増加し、その後、速度増加とともに僅かに増加する傾向を示した。但し1 km/minのLPP-H-10およびLMPP-L-10の結果は単斜晶換算の結晶化度である。低立体規則性成分を添加したLPP-H-10, LPP-L-10は単斜晶のみが観測される2 km/min以上においても、IPP-100に対し全体的に結晶化度が低下した。その低下率はIPP-100に対して両ポリマーともに約10%であることから、ブレンド内でLPP-HおよびLPP-L成分はほとんど結晶化していないと考えることができる。なお低立体規則性成分の融点である70°C付近に、結晶の融解を示す吸熱ピークは観測されなかった。一方、紡糸速度1 km/minにおいてLPP-H-10はLPP-L-10に比べ高い結晶化度を示したが、これはFigure 2-13, Figure 2-14の結果と合わせて考えると、高分子量成分の存在により配向結晶化が高温域で進み単斜晶が形成されやすい条件になったためと推定される。

Figure 2-16に引張試験により得た各試料の代表的なS-S曲線を、Figure 2-17にS-S曲線を解析して得た巻取速度に対する繊維の初期弾性率と破断強度の変化を示した。初期弾性率は紡糸速度の増加に伴って増加するが、同じ巻取速度で比較するとIPP-100が最も高い値を示し、LPP-H-10とLPP-L-10の値は同程度であった。添加した低立体規則性成分の分子量が異なるにもかかわらず同程度の弾性率であったことから、低立体規則性成分の添加による結晶化度の低下が繊維の初期弾性率低下の主因であると考えられる。なお、各試料の最大紡糸速度付近での到達値で比較すると、両者の結果はIPP-100と同程度の値を示した。一方、破断強度はIPP-100の5 km/minの結果を除くと、LPP-L-10, IPP-100, LPP-H-10の順に増大した。この結果から、強度は立体規則性よりも平均分子量に強く依存すると考えることができる。

### 2-3-3 低立体規則性高分子量成分の添加量の効果

これまでの検討から、IPPに低立体規則性のPPを添加するとき、添加物が高分子量でも可紡性が

向上することに加え、添加物の分子量が高いと結晶化度が低下しても繊維の強度は向上するという結果が得られた。そこで、可紡性が高く同時に力学特性の優れた繊維を作製できる条件の探索を目的として、低立体規則性高分子量成分LPP-Hの添加量依存性に関する検討を行った。Table 2-4に各試料の最大巻取速度を示した。IPP-100の最大巻取速度5 km/min に対し、LPP-Hの添加量を5, 10, 20 wt%としたLPP-H-5, LPP-H-10, LPP-H-20の最大巻取速度はそれぞれ6, 7, 8 km/min となり、低立体規則性成分の添加量の増大に伴い可紡性が改善することが確認された。

**Table 2-4** Attainable maximum take-up velocity in high-speed melt spinning of various PP blends

Blend Sample Code	Composition (wt%)	Maximum Take-up Velocity (km/min)
IPP-100	IPP = 100	5
LPP-H-5	IPP / LPP-H = 95 / 5	6
LPP-H-10	IPP / LPP-H = 90 / 10	7
LPP-H-20	IPP / LPP-H = 80 / 20	8

紡糸速度5 km/min におけるIPP-100, LPP-H-5, LPP-H-10, LPP-H-20の細化曲線をFigure 2-18に示した。固化点は、IPP-100, LPP-H-10, LPP-H-5, LPP-H-20の順に上流側から下流側へ移動した。2-3-2節において、高分子量低立体規則性成分の添加が紡糸線の細化挙動に及ぼす影響は、紡糸応力の増加とそれに伴う配向結晶化促進効果による固化点の上流へのシフトと、低立体規則性成分の結晶化抑制効果による固化点の下流へのシフトが競合した挙動を示すと考察したが、これら二つの効果が複雑に作用し合うためか、固化点位置と添加量の間には明確な傾向は見出せなかった。一方、先に述べた通り可紡性は添加量の増大に伴って向上した。このことは、固化点の下流側へのシフトのみが、低立体規則性成分添加による可紡性向上の要因でないことを示唆している。

そこで、ネック状変形近傍の細化挙動に注目して検討を行った。Figure 2-19にIPP-100とLPP-H-20の種々の紡糸速度における細化挙動を示したが、ここで、LPP-H-20は5~7 km/min の高紡糸速度域において、ネック状変形後に緩やかな細化が続くことが確認された。具体的には、速度7 km/min においてネック状変形完了点である50 cmの直径が26 μm程度であるのに対し、その後の緩やかな細

化が100 cm付近まで続き、直径は最終径の20 μm まで減少する。この間の伸長率は1.7倍程度に達している。一方、直接比較の可能な5 km/minでは、IPP-100の場合、ネック状変形後の細化は僅かに観測されるのみであるのに対し、LPP-H-20ではネック状変形完了後最終径に達するまでに約1.6倍の大きな伸長が加わっている。このような付加的な伸長が起こる理由として、低立体規則性成分の添加による結晶化速度低下による固化の遅れ、あるいは結晶化の抑制された低立体規則性成分による可塑化効果などが考えられる。いずれにしても、ネック状変形後、更に緩やかな紡糸線の変形が可能であり紡糸線に加わる伸長応力の急激な増加が緩和されることが、可紡性向上の要

因の一つであると考えられる。

繊維の複屈折および結晶化度の紡糸速度依存性をFigure 2-20, Figure 2-21に示す。同じ紡糸速度で比較すると、LPP-Hの添加量の増大に伴い複屈折は僅かに増加するのに対し、結晶化度は著しい低下を示した。ここでは、既に2-3-2節で議論したとおり、複屈折の増加に対しては、結晶化度の低下より粘度増加による伸長応力増加が支配的であり、結晶化度の低下に対しては、低立体規則性成分がほとんど結晶化しないことの影響が表れていると考えられる。そこでLPP-Hが結晶化しないと仮定し、その重量分率に基づいて各試料中のIPPの結晶化度を算出してみた。その結果をFigure 2-22に示すが、LPP-H-5, LPP-H-10ではIPP-100とほぼ同等の結晶化度を示すのに対し、LPP-H-20では、特に高紡糸速度域で有意に高い値を示した。この結果は、高分子量成分の添加に伴う紡糸応力の増加がIPP成分の結晶化の促進につながったため、あるいはLPP-H成分が高応力下で結晶化したためと解釈することができる。但し、DSC曲線の70 °C付近に融解ピークは観測されなかった。

Figure 2-23に引張試験により得た各試料の代表的な応力-ひずみ (S-S) 曲線を示す。またFigure 2-24にはS-S曲線を解析して得た初期弾性率と破断強度の紡糸速度依存性を示した。Figure 2-23のS-S 曲線の特徴は以下の通りである。低紡糸速度域では1次降伏が明瞭で特にIPP-100の1 km/minでは応力が平坦になる自然延伸領域が観測された。一方、3 km/min 以上ではひずみの増加に対する応力の増加率が徐々に低下する比較的単調な形状を示すが、伸長の初期の領域を比較すると、紡糸速度の増加に伴い高い応力値を示していることがわかる。またLPP-H-20の8 km/min では、170 MPa付近での降伏の後、応力が徐々に増加する特徴的な挙動を示し、破断伸度は300 %に近い値を保っていた。一方、Figure 2-24から、巻取速度の増加に伴い初期弾性率は単調に増加し、同じ速度で比較するとIPP-100, LPP-H-5, LPP-H-10の順に高い値を示したことから、低立体規則性成分添加により結晶化度低下の効果が支配的であると考えられる。しかしながら、LPP-H-20はLPP-H-5とLPP-H-10の中間の値を示し、高分子量成分を多く含むことで、低立体規則性成分を多く含むにもかかわらず弾性率の低下が抑制されたことがわかる。この結果はFigure 2-22で示した結晶化度の特異的な挙動とも関係する可能性がある。これに対し破断強度は、3~5 km/min 付近で極大値を示すが、全般的にLPP-H-20, LPP-H-10, LPP-H-5, IPP-100の順に高い値を示し、高分子量成分の添加量の増加に伴い繊維が高強度化することが明らかになった。

## 2-4 結言

本章ではPPの高速溶融紡糸における低立体規則性成分の添加効果に関する検討を行った。その結果、低立体規則性成分の添加により可紡性が改善されること、可紡性は、低立体規則性成分の立体規則性の低下, 分子量の低下, および添加量の増加に伴って向上することが明らかになった。また、紡糸線の細化挙動のオンライン計測の結果に基づいて、可紡性向上の要因として、結晶性の低下に伴うネック状変形の下流側へのシフトとネック状変形後の付加的な伸長が関わっている

と考察した。

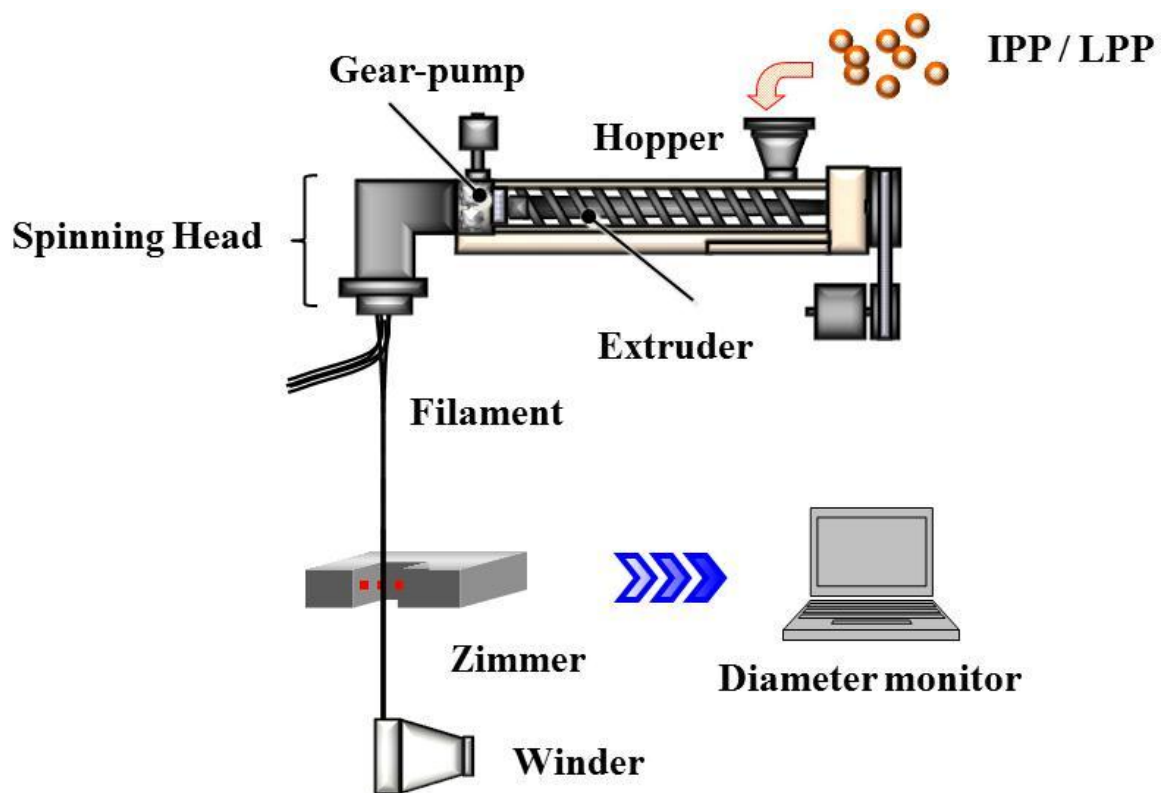
一方、得られる繊維の力学特性を解析した結果、繊維の初期弾性率は紡糸速度の増加に伴って単調に増加し、同じ速度で比較すると結晶化度の高い繊維が高い値を示すが、各ブレンドPPの最大紡糸速度における到達値を比較すると、その差は小さいことが明らかになった。また、破断強度は中間の速度で極大値を取る場合が多く、全般的に試料の平均分子量が高いほど高い値を示した。

これらの検討の結果、低立体規則性高分子量成分を比較的多量に添加した試料では、高い可紡性を示しつつ、高強度かつ比較的高弾性率の繊維が得られることが明らかになった。この結果に対し、粘度増加により伸長応力誘起結晶化が促進されることに起因して、低立体規則性成分の添加量が多いにも拘わらず繊維の結晶化度が比較的高い値を示すことが、弾性率向上の要因であると考察した。

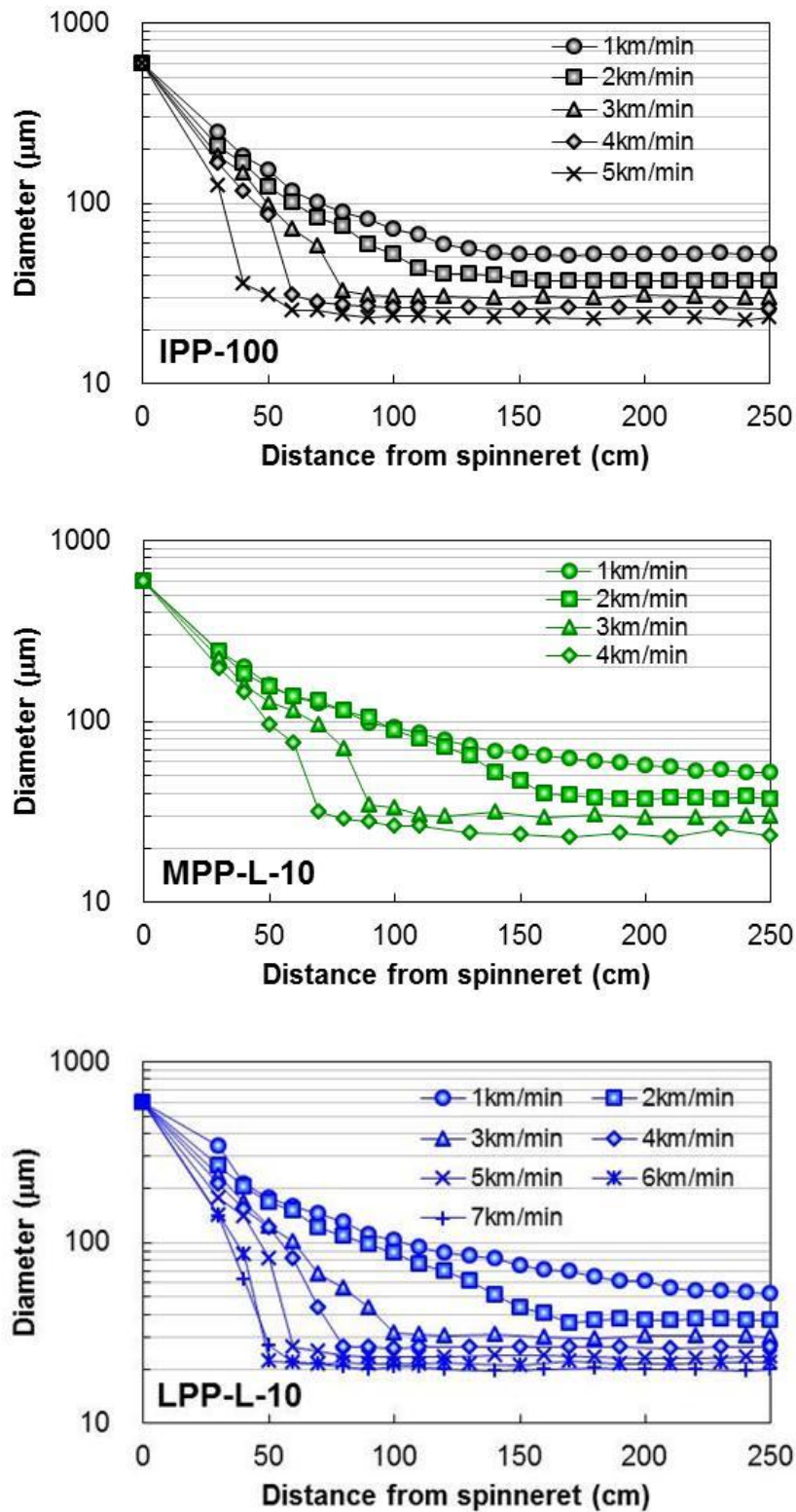
## [参考文献]

- 1) 浜田直士, 伊崎健晴: 図解プラスチック成形材料 (プラスチック成形加工学会編), 67 (2006), 工業調査会
- 2) 川辺邦昭, 安井基泰, 宇於崎浩隆: 成形加工, 18 (5), 340 (2006)
- 3) 川辺邦昭, 安井基泰, 宇於崎浩隆: 成形加工, 19 (6), 355 (2007)
- 4) 出光石油化学 (株): 成形加工, 14, (8), 510 (2002)
- 5) 住友化学 (株): 成形加工, 17 (2), 119 (2005)
- 6) 三井化学 (株): 成形加工, 19 (1), 38 (2007)
- 7) 南裕: 出光技報, 48 (3), 96 (2005)
- 8) 鞠谷雄士: 成形加工におけるプラスチック材料 (プラスチック成形加工学会編), 14 (1998), シグマ出版
- 9) Cao, J., Kikutani, T., Takaku, A. and Shimizu, J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2683 (1989)
- 10) Lu, F. M. and Spruiell, J. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1451 (1987)
- 11) Lu, F. M. and Spruiell, J. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 623 (1993)
- 12) Misra, S., Lu, F. M., Spruiell, J. E. and Richeson, G. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1761 (1995)
- 13) Ogino, Y., Fukushima, H., Matsuba, G., Takahashi, N., Nishida, K. and Kanaya, T.: *Polymer*, 47, 5669 (2006)
- 14) Ogino, Y., Fukushima, H., Takahashi, N., Matsuba, G., Nishida, K. and Kanaya, T.: *Macromolecules*, 39, 7617 (2006)
- 15) Kimata, S., Sakurai, T., Nozue, Y., Kasahara, T., Yamaguchi, N., Karino, T., Shibayama, M. and Kornfield, J. A.: *Science*, 316, 1014 (2007)
- 16) 占部宏生, 伊藤浩志, 鞠谷雄士, 奥居徳昌: 成形加工, 12 (11), 729 (2000)

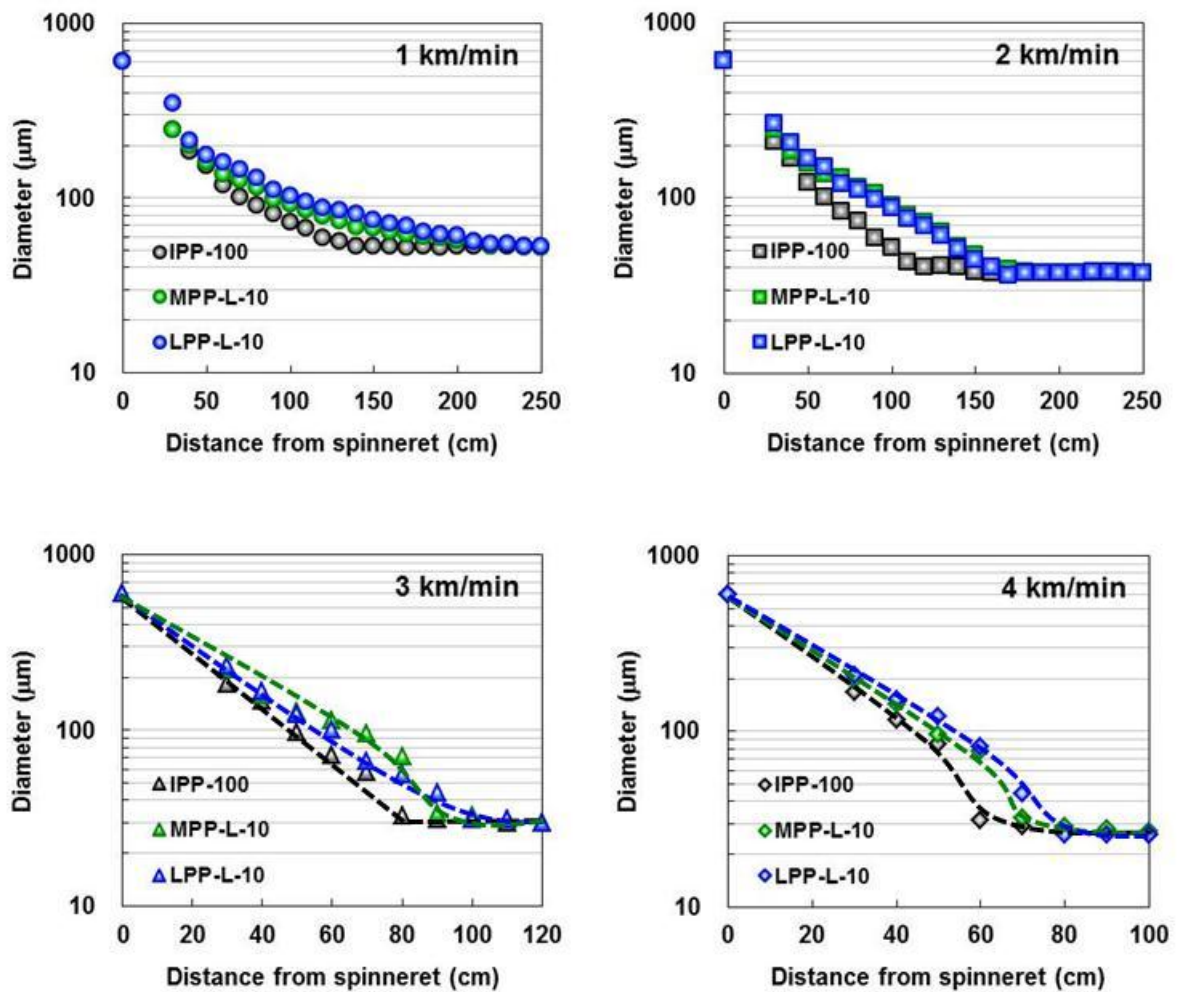
- 17) Okumura, N., Tajima, T., Ito, H., Kanai, T. and Kikutani, T. : PPS-21 Abstracts, p. 128, Leipzig, Germany (2005)
- 18) Shimizu, J., Okui, N. and Kikutani, T. : *High-Speed Fiber Spinning* (A. Ziabicki, H. Kawai eds.), 173 (1985), John Wiley & Sons
- 19) 鞠谷雄士 : 成形加工, 5 (12), 831 (1993)
- 20) 鞠谷雄士, 山田裕憲, 高久明, 清水二郎 : 繊維学会誌, 44 (7), 317 (1988)
- 21) J. Brandup and E. M. Immergut: *Polymer Handbook*, Interscience New York (1965)



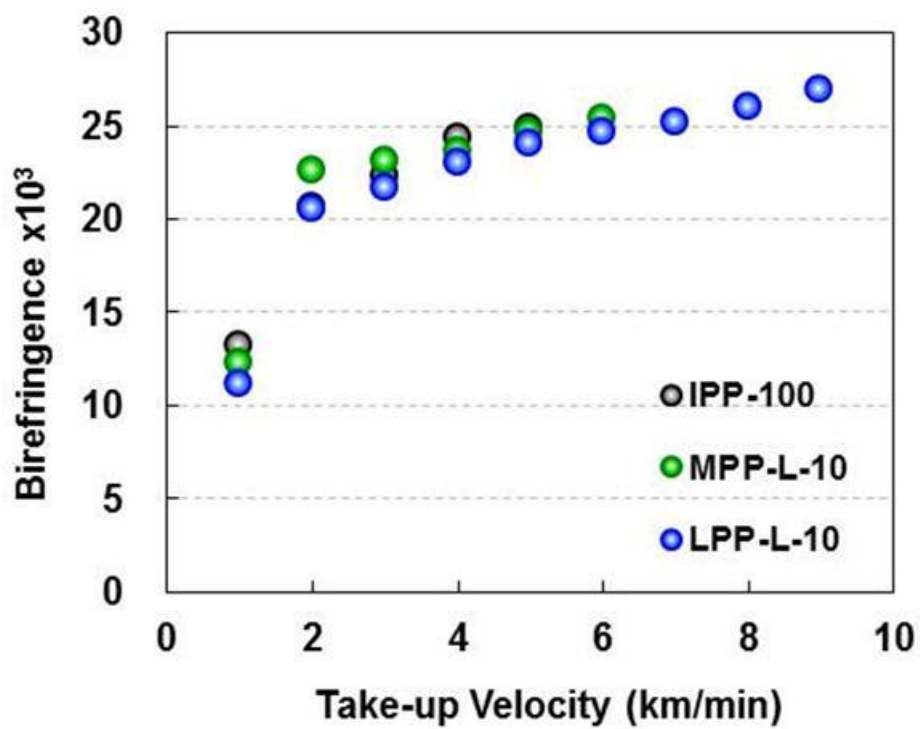
**Figure 2-1** Schematic illustration of high speed melt-spinning machine.



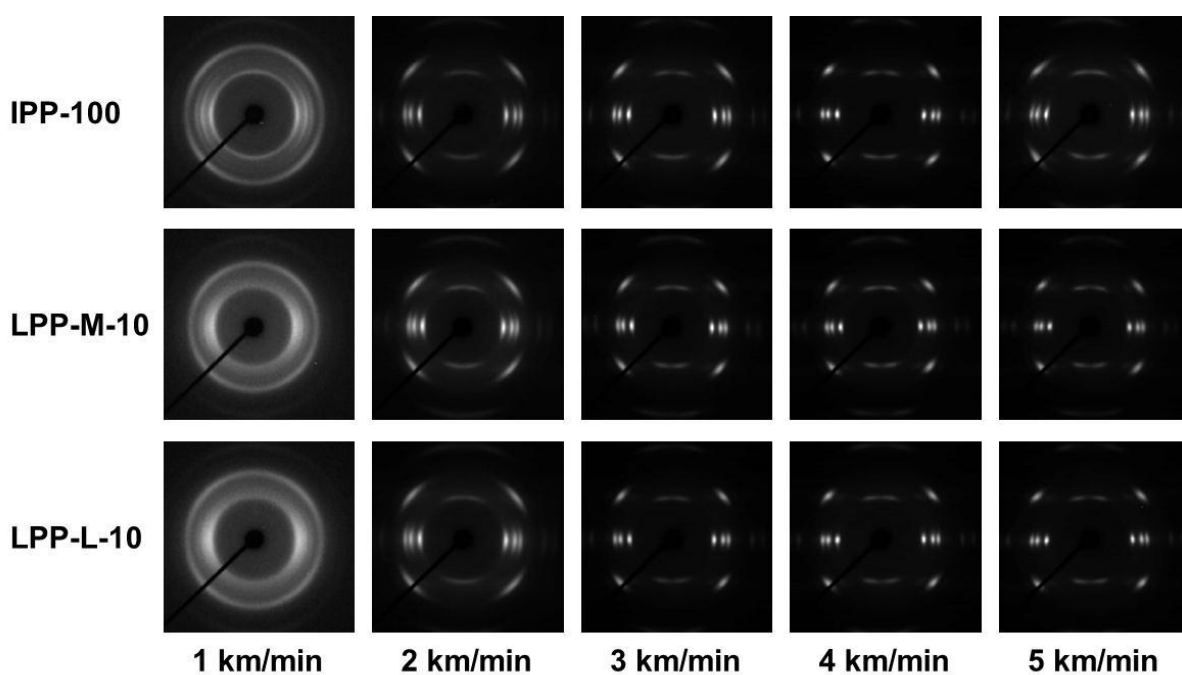
**Figure 2-2** Diameter profiles of spin-line of various take-up velocities for IPP and two PP blends containing low-molecular-weight component of different tacticity.



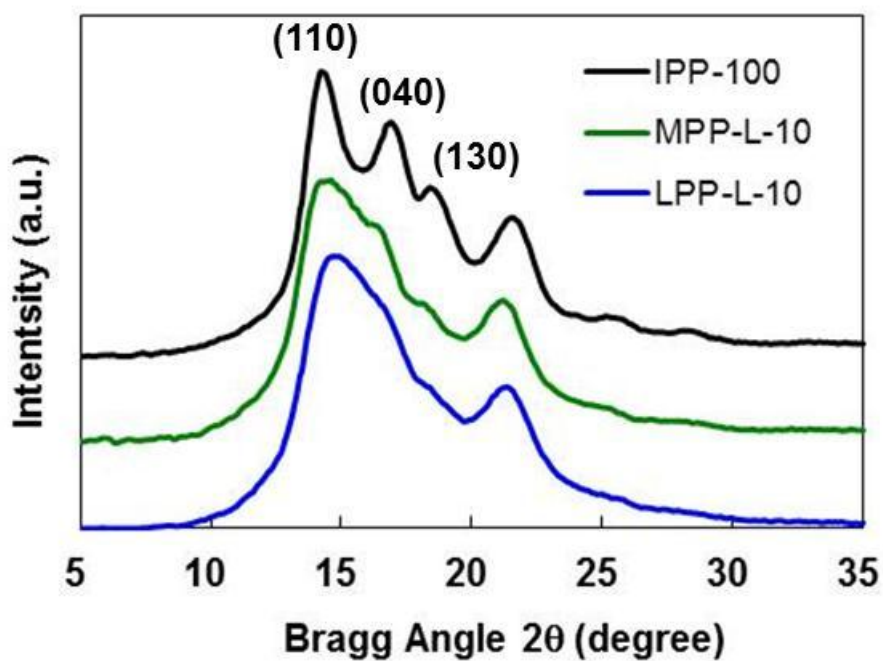
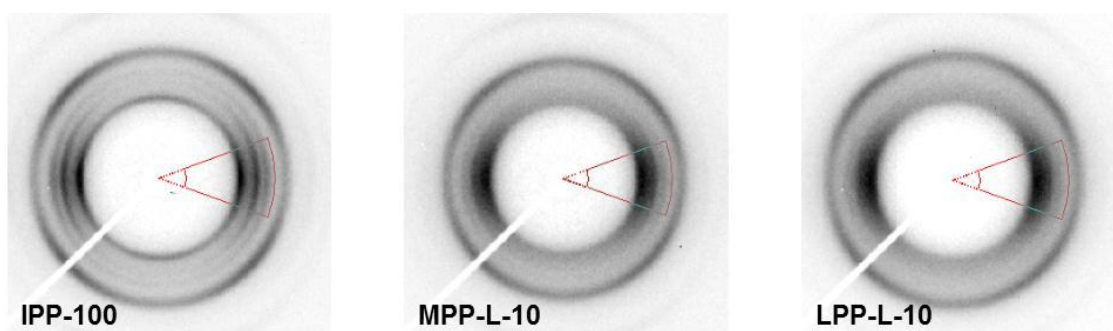
**Figure 2-3** Diameter profiles of spin-line of various take-up velocity for standard PP and two blend PPs containing low-molecular weight component of different tacticity.



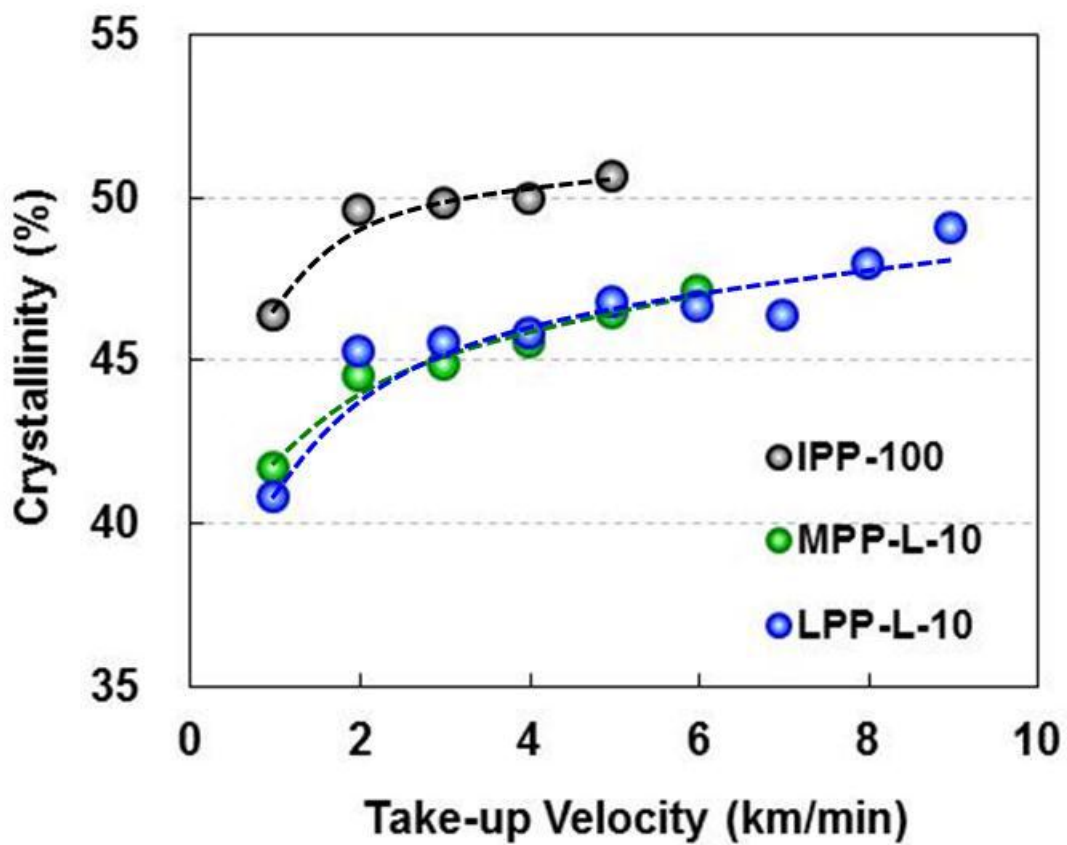
**Figure 2-4** Dependence of birefringence of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and two PP blends containing low-molecular weight component of different tacticity.



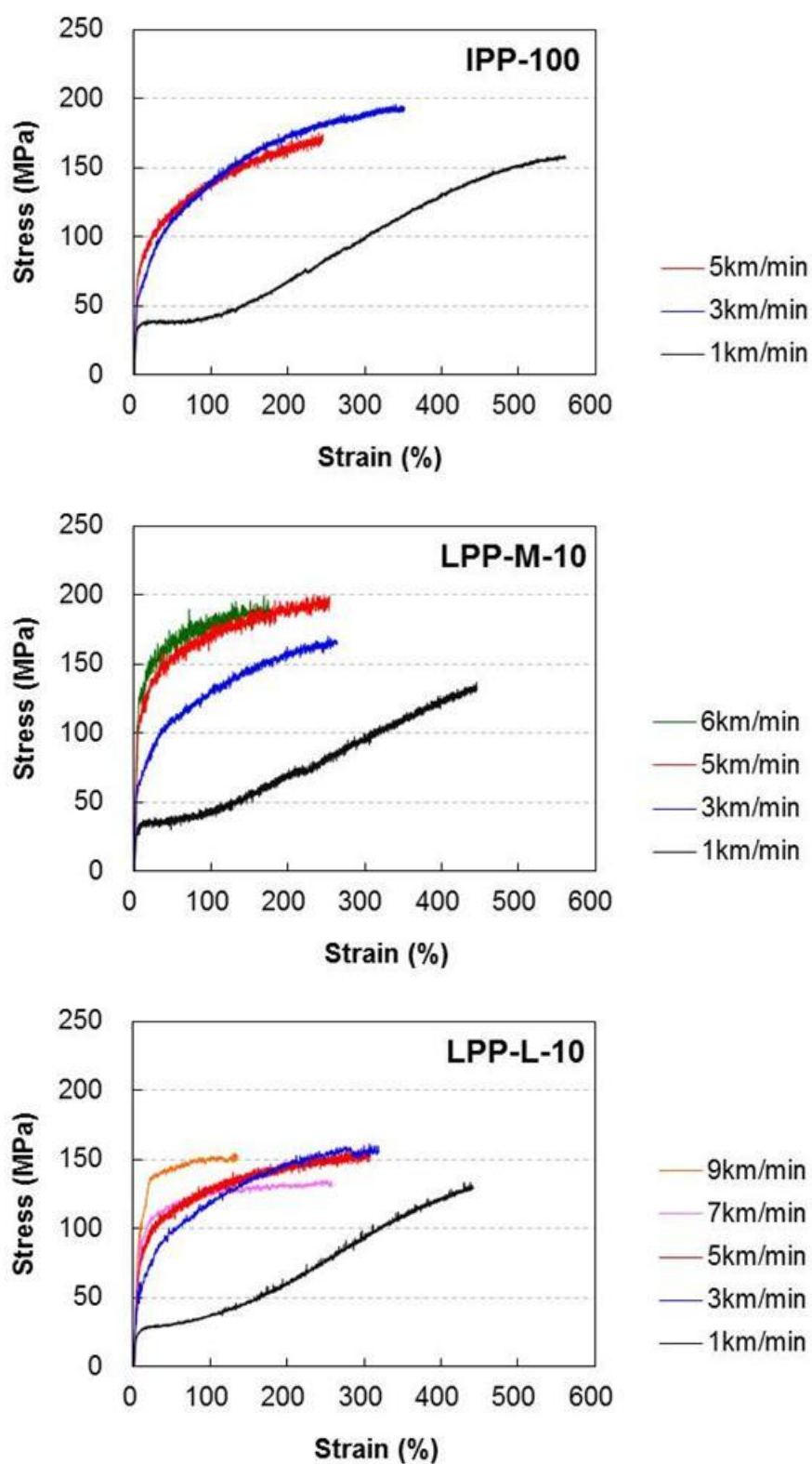
**Figure 2-5** WAXD patterns of as-spun fibers of standard PP and two PP blends containing low-molecular weight component of different tacticity.



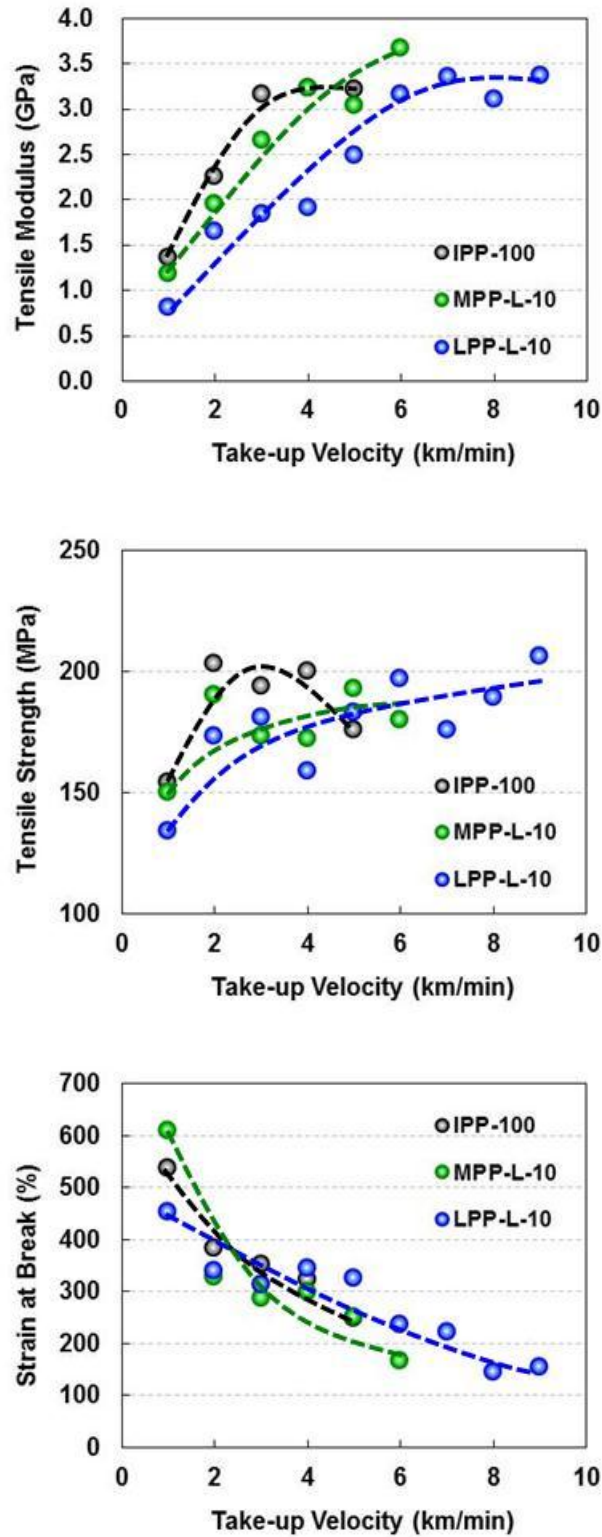
**Figure 2-6** Equatorial WAXD intensity profiles of as-spun fibers of standard PP and two PP blends containing low-molecular weight component of different tacticity. Take-up velocity is 1 km/min.



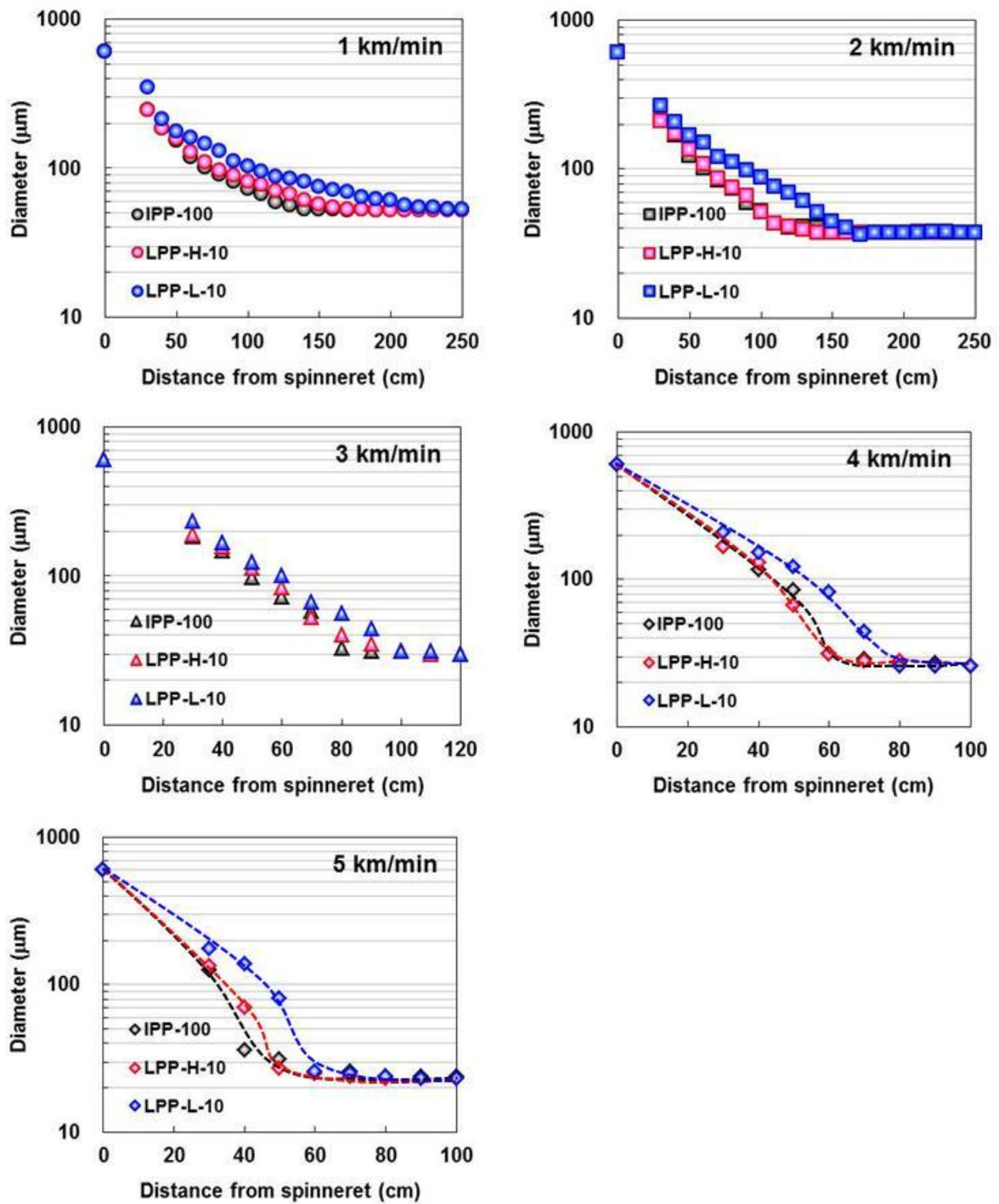
**Figure 2-7** Dependence of crystallinity of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and two PP blends containing low-molecular weight component of different tacticity.



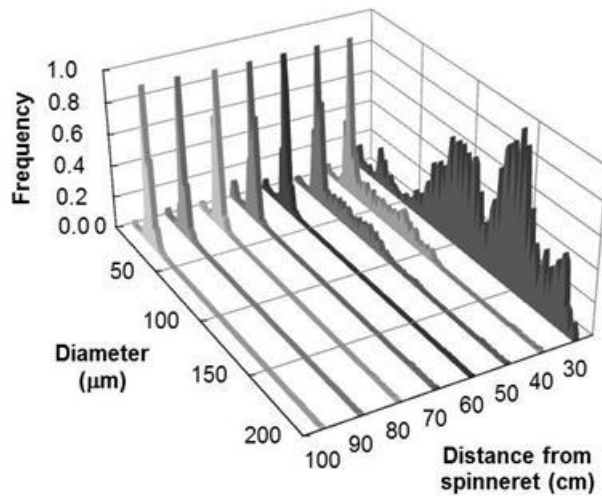
**Figure 2-8** Stress-strain curves of as-spun fibers of standard PP and PP containing low-molecular weight component of different tacticity.



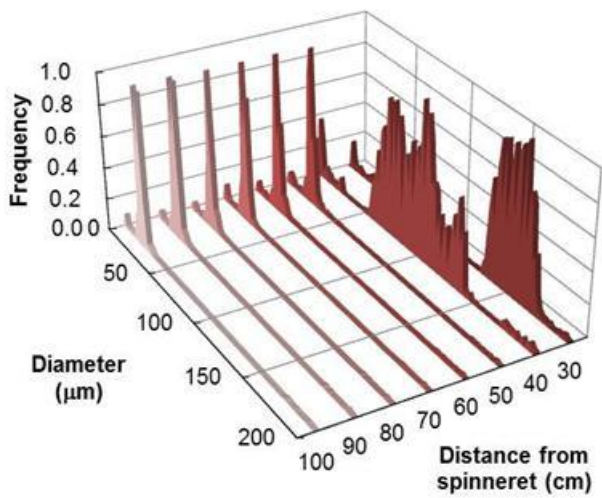
**Figure 2-9** Dependences of tensile modulus, tensile strength and strain at break of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and two PP blends containing low-molecular weight component of different tacticity.



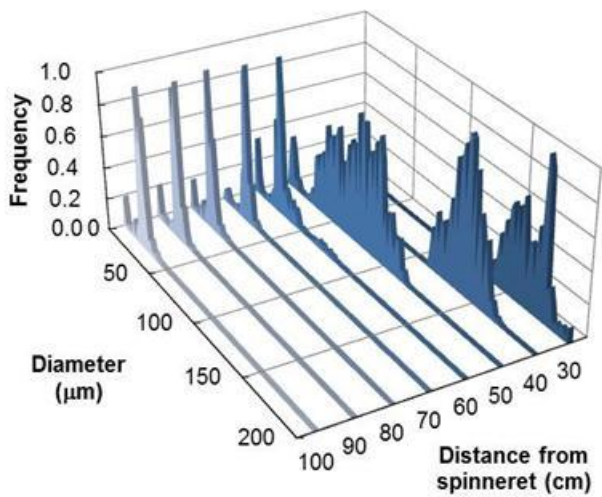
**Figure 2-10** Diameter profiles of spin-line of various take-up velocity for standard PP and two blend PPs containing low-tacticity component of different molecular weight.



IPP-100

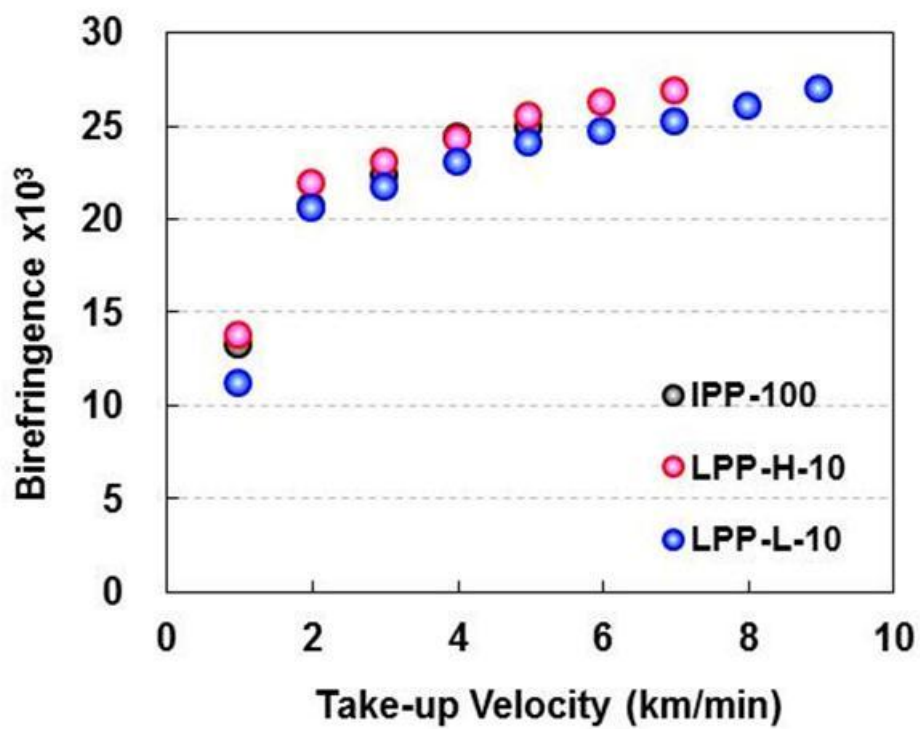


LPP-H-10

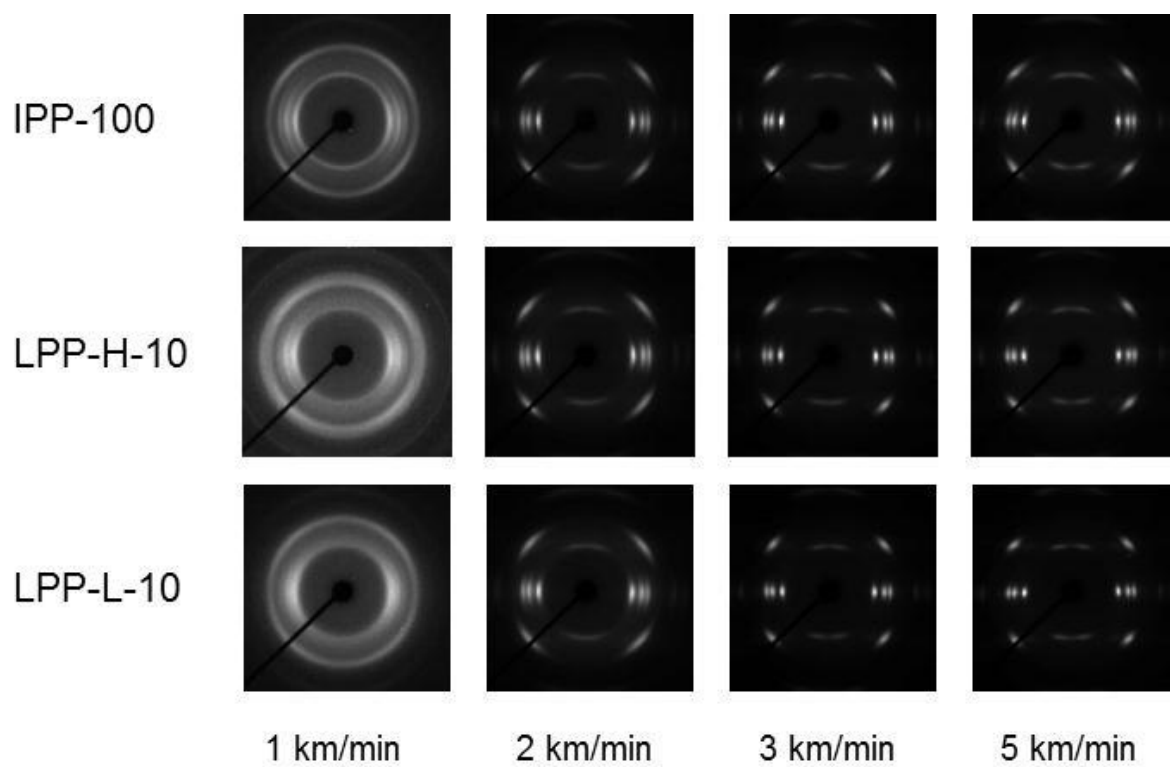


LPP-L-10

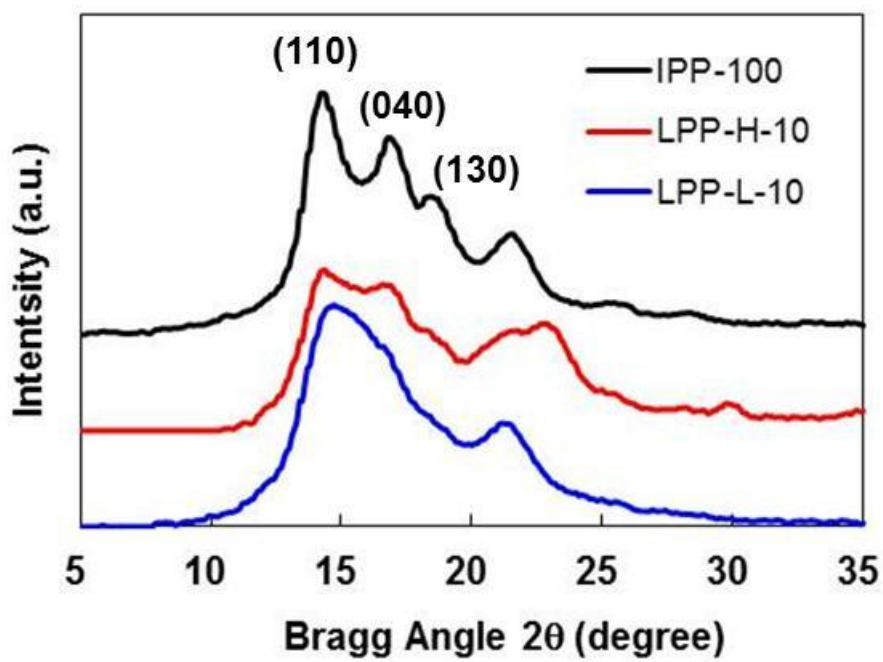
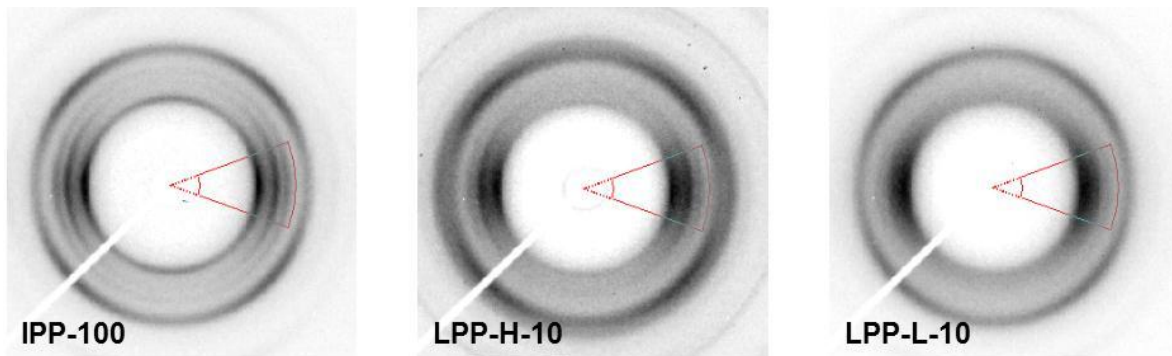
**Figure 2-11** Frequency diagram of diameter measured at various distances from the spinneret for the spin-line of standard PP and PPs containing ow-tacticity component of different molecular weight. Take-up velocity is 5 km/min.



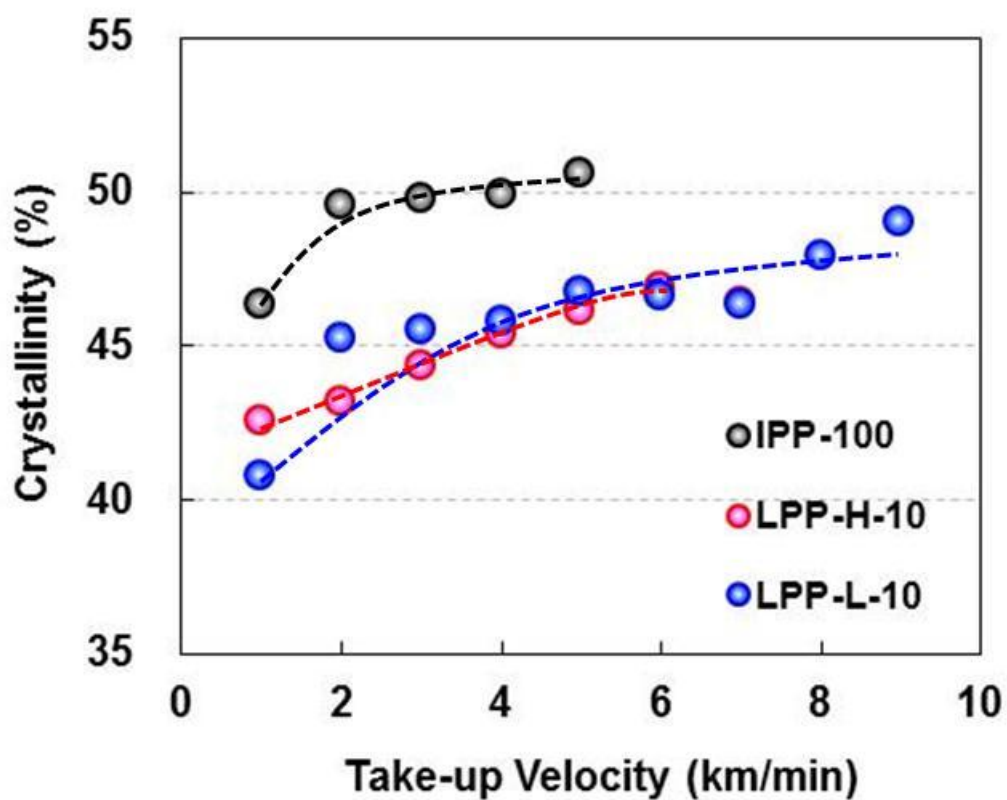
**Figure 2-12** Dependence of birefringence of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and two PP blends containing low-tacticity component of different molecular weight.



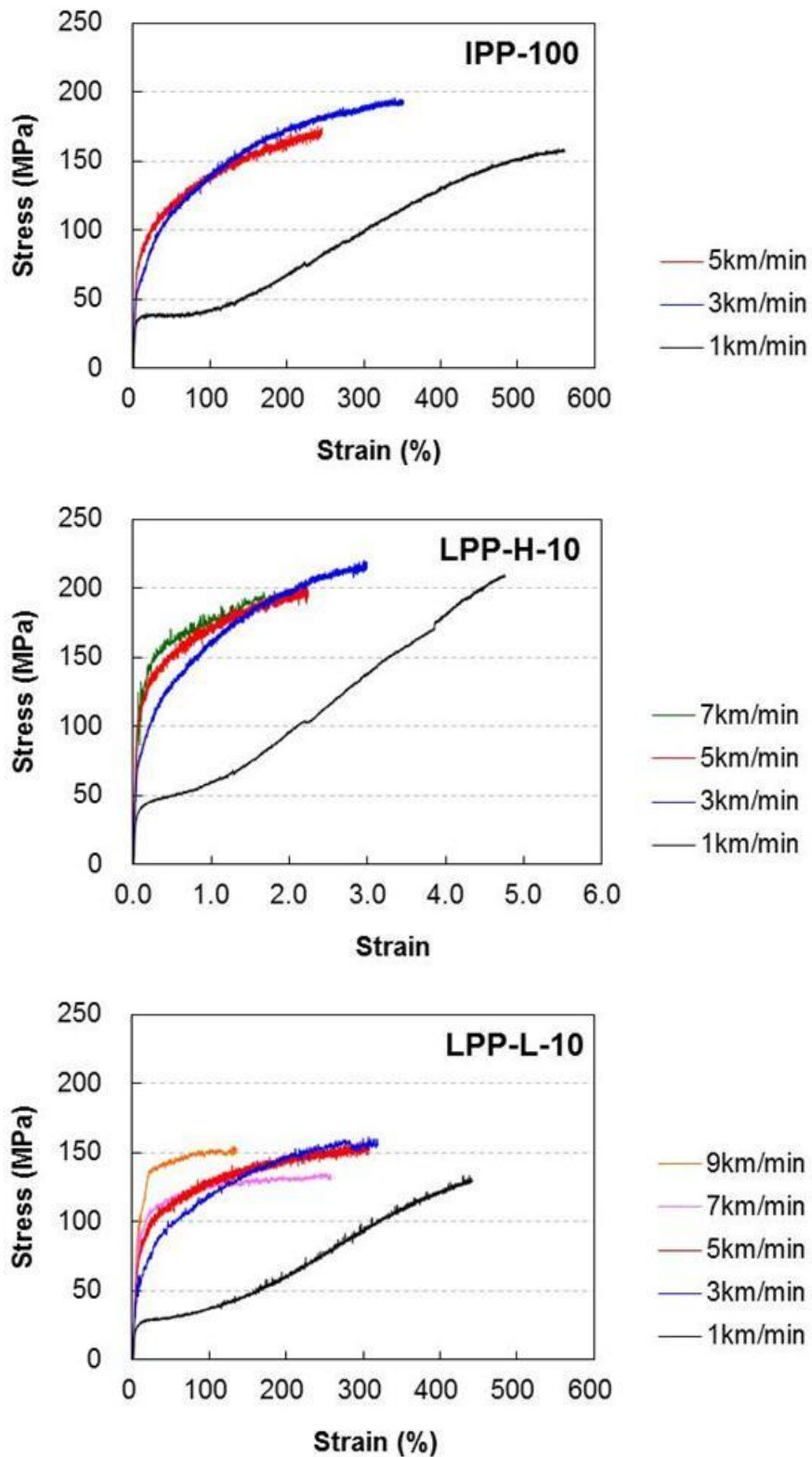
**Figure 2-13** WAXD patterns of as-spun fibers of standard PP and two PP blends containing low-tacticity component of different molecular weight.



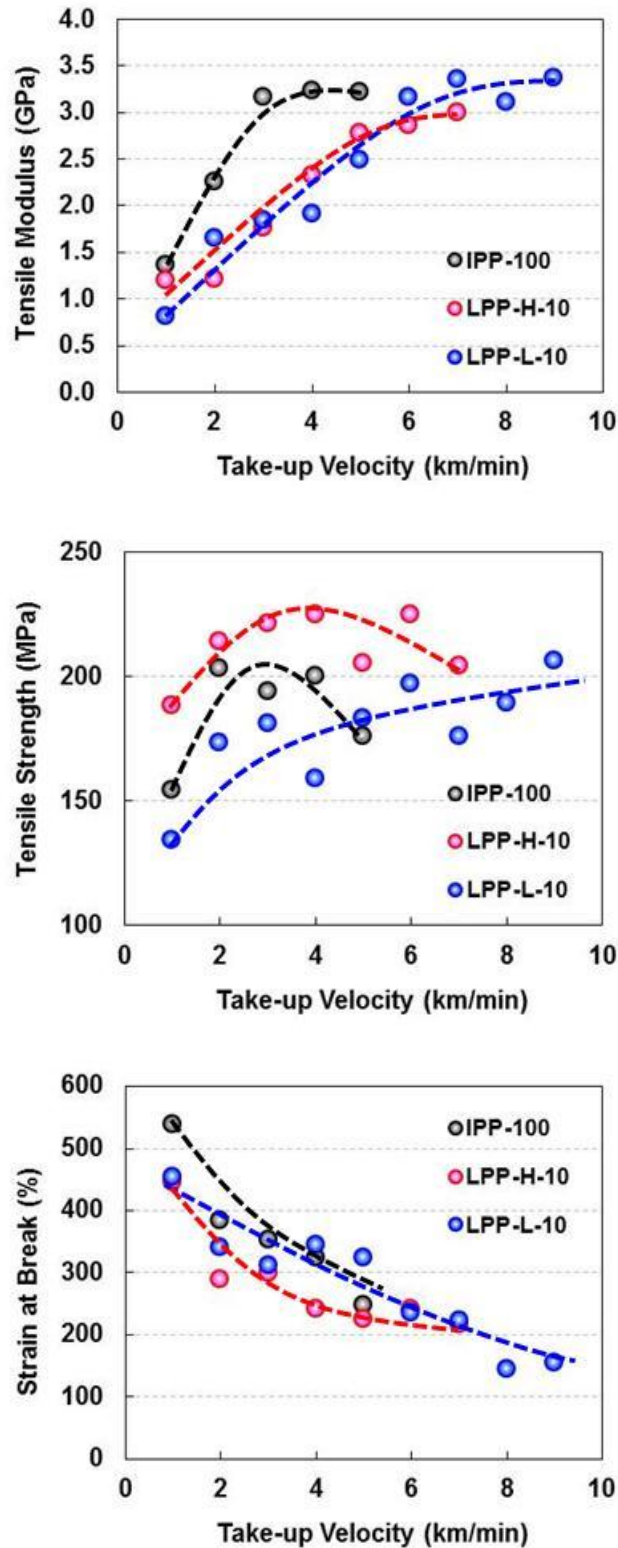
**Figure 2-14** Equatorial WAXD intensity profiles of as-spun fibers of standard PP and two PP blends containing low-tacticity component of different molecular weight. Take-up velocity is 1 km/min.



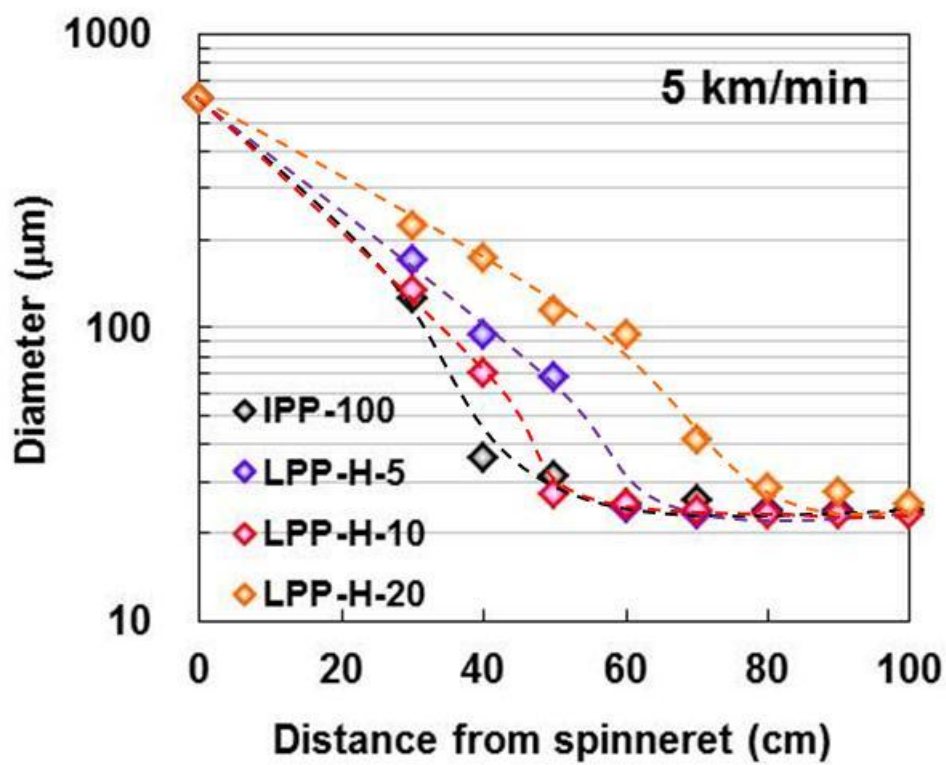
**Figure 2-15** Dependence of crystallinity of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and two PP blends containing low-tacticity component of different molecular weight.



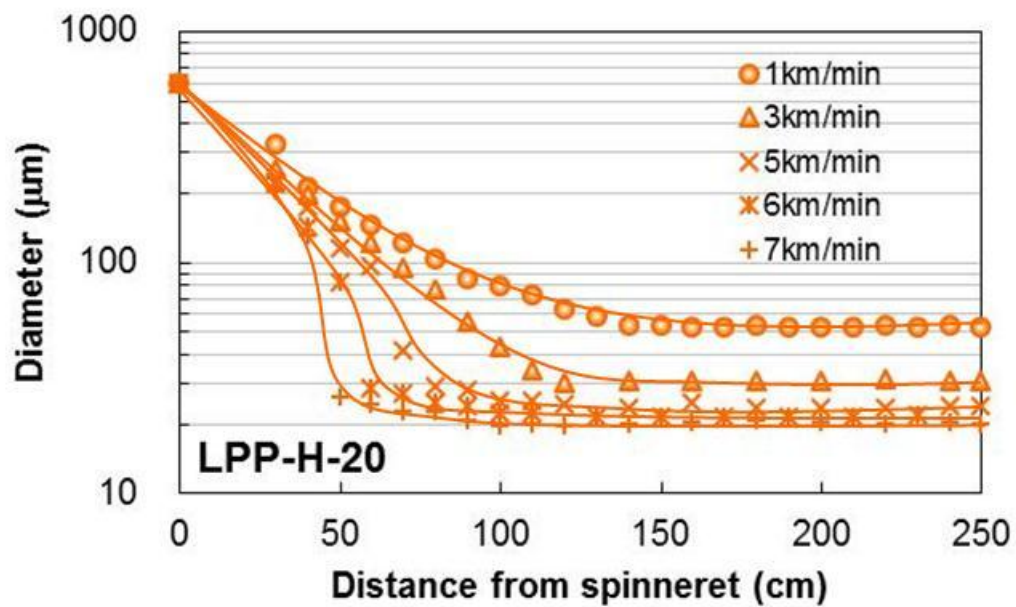
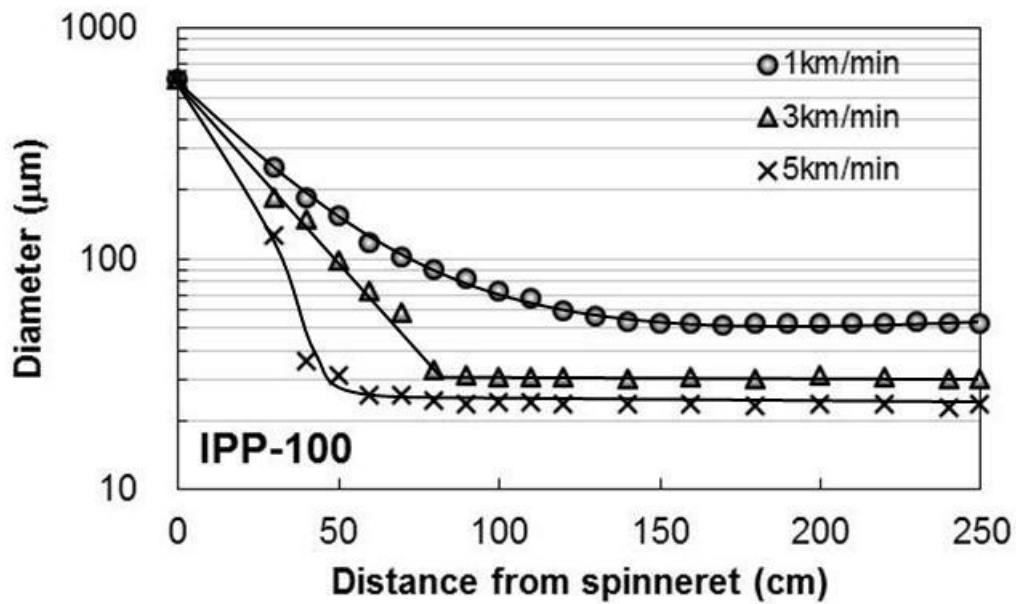
**Figure 2-16** Stress-strain curves of as-spun fibers of standard PP and PP containing low-tacticity component of different molecular weight.



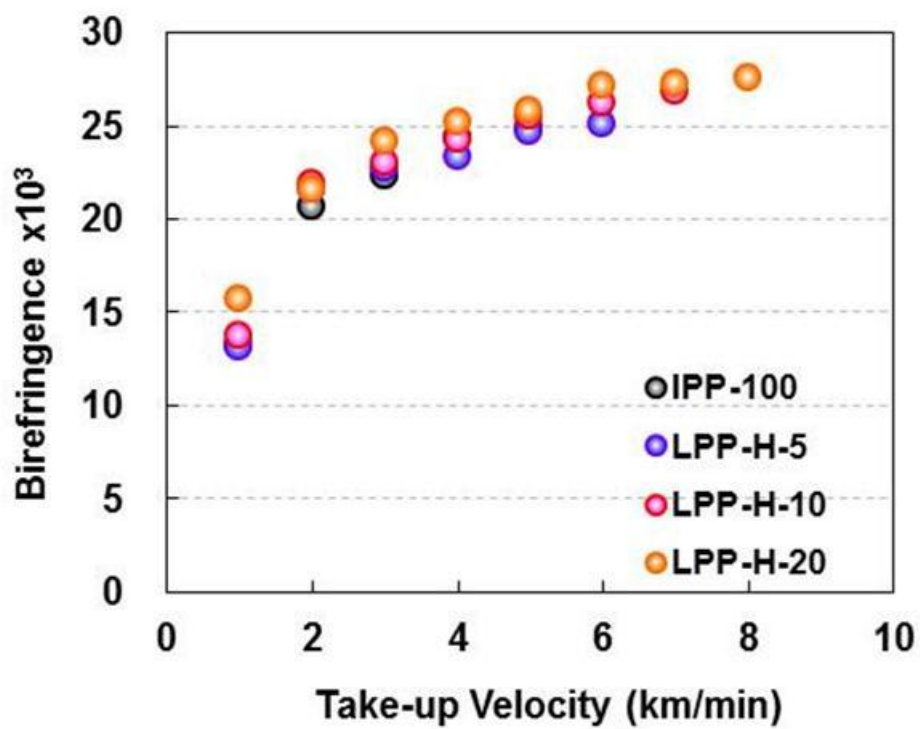
**Figure 2-17** Dependences of tensile modulus, tensile strength and strain at break of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and two PP blends containing low-tacticity component of different molecular weight.



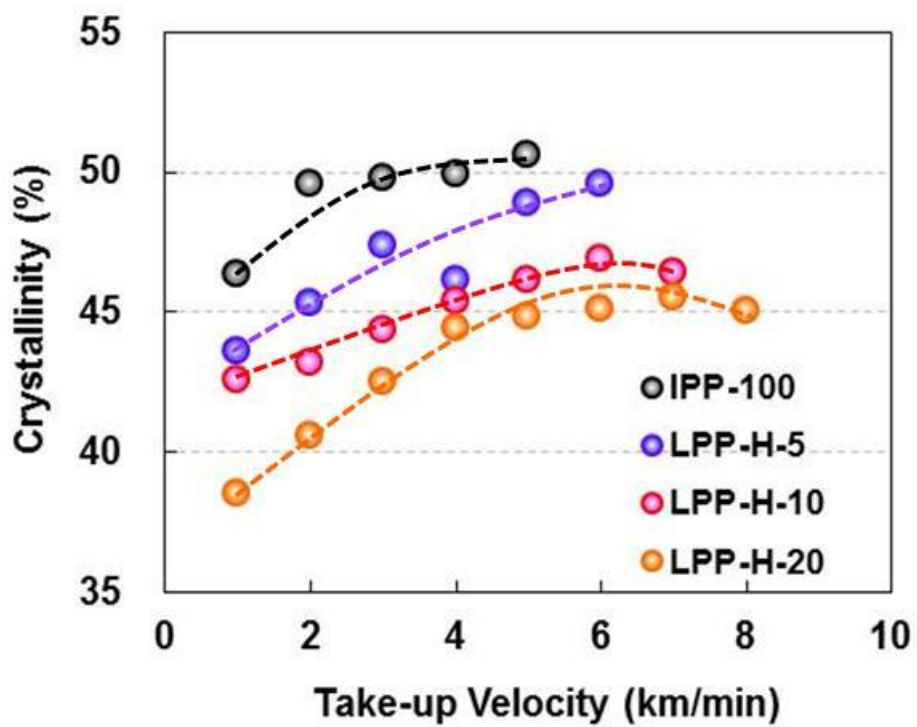
**Figure 2-18** Diameter profiles of spin-line at the take-up velocity of 5 km/min for standard PP and three PP blends containing different amount of high-molecular-weight and low-tacticity component.



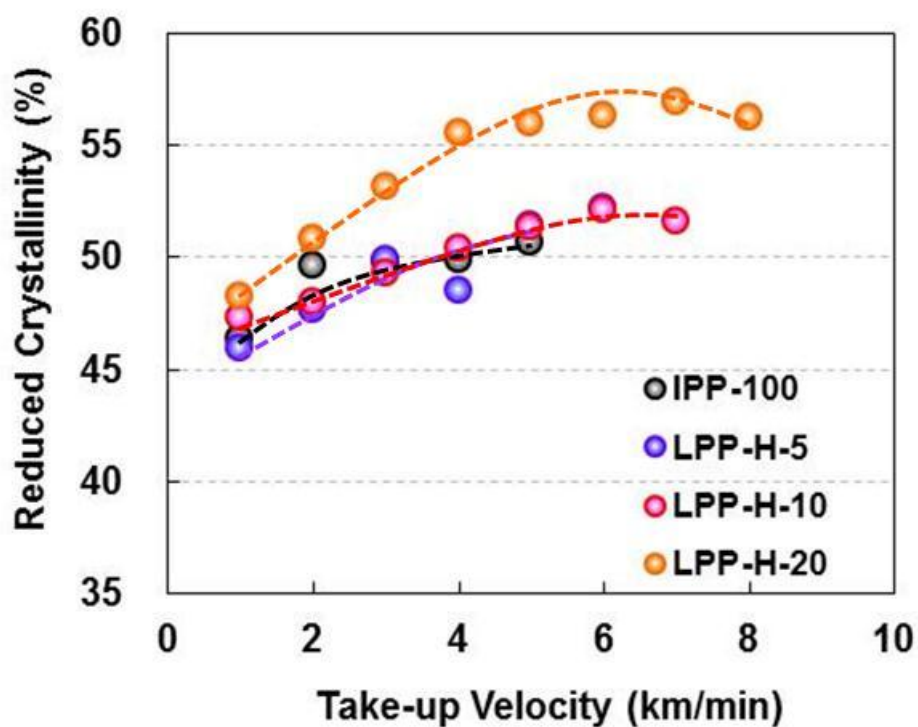
**Figure 2-19** Diameter profiles of spin-line of various take-up velocities for standard PP and PP containing 20 wt% of high-molecular-weight and low-tacticity component.



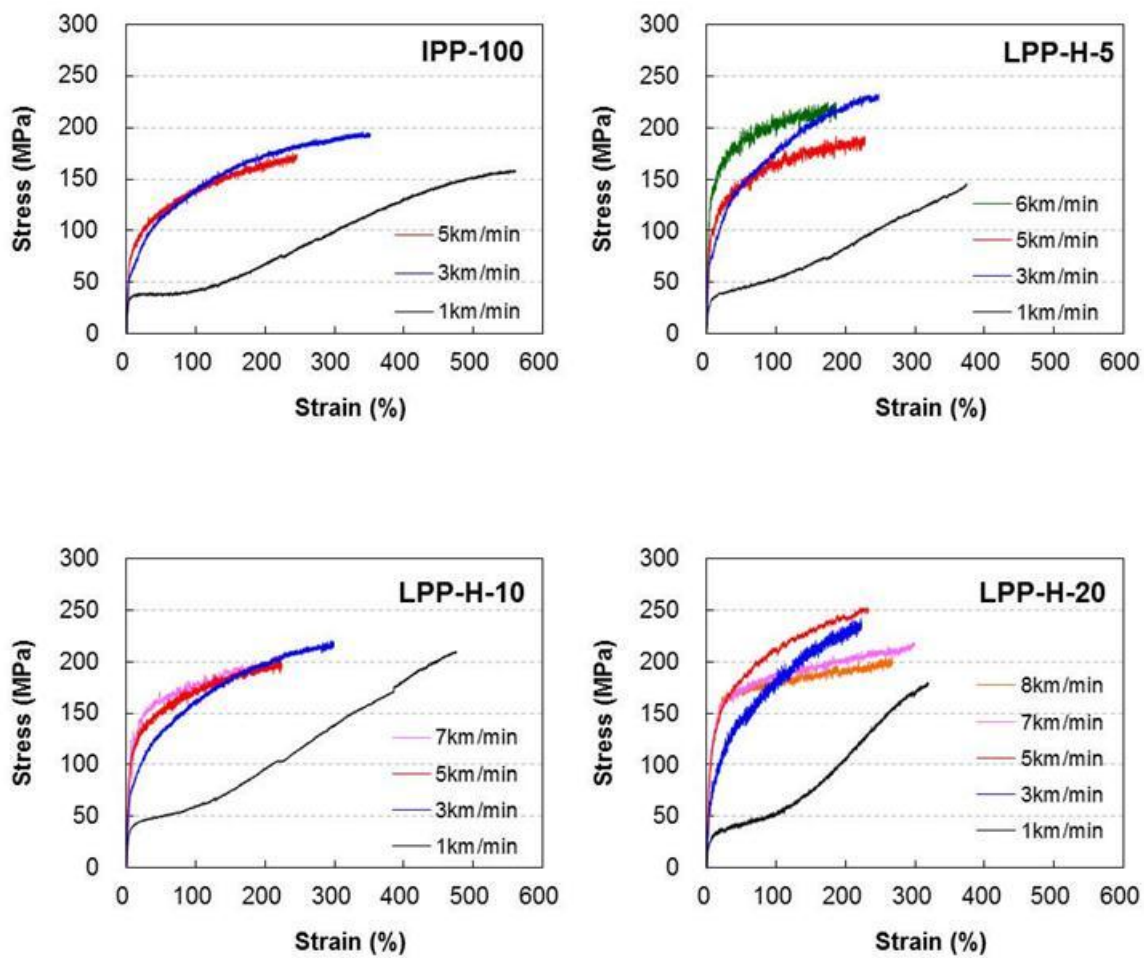
**Figure 2-20** Dependence of birefringence of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and three PP blends containing different amount of high-molecular-weight and lowtacticity component.



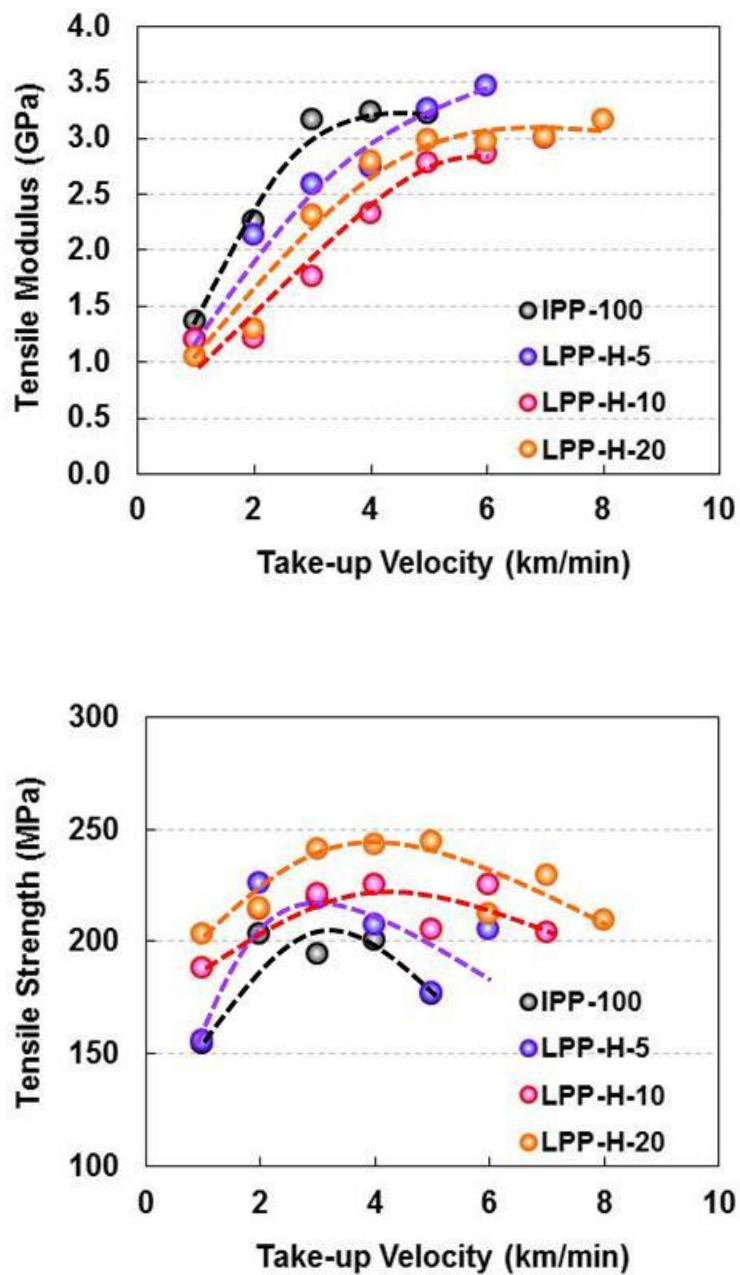
**Figure 2-21** Dependence of crystallinity of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and three PP blends containing different amount of high-molecular-weight and low-tacticity component.



**Figure 2-22** Dependence of “reduced crystallinity” of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and three PP blends containing different amount of high-molecular-weight and lowtacticity component. Reduced crystallinity is the amount of crystal with respect to the amount of high-tacticity component in respective PP blends.



**Figure 2-23** Stress-strain curves of as-spun fibers of standard PP and three PP blends containing different amount of high-molecular-weight and low-tacticity component.



**Figure 2-24** Dependences of initial tensile modulus and tensile strength of as-spun fibers on take-up velocity for standard PP and three PP blends containing different amount of high-molecular weight and low-tacticity component

## 第3章 高立体規則性ポリプロピレンスパンボンド不織布製造における 低立体規則性ポリプロピレンブレンドの効果

### 3-1 緒言

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

スパンボンド不織布製造では、紡糸工程、延伸工程、ウェブ形成工程を経てウェブが形成され、それが熱圧接によるフィラメント固定を経てシート化される。スパンボンド不織布には幾つかの製造方式があるが、現在の主流はReifenhauser社のライコフィル（Reicofil）システムであり、現在の衛材用途などの量産スパンボンドシステムでは87%を占めている。ライコフィル（Reicofil）プロセスの特徴は、圧空を使用する独立したエジェクターを持たず、スロートを介して冷却した空気をフォーミングネット下から吸引することにより、糸状の冷却と延伸を行う方式にある<sup>4)</sup>。

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

紡糸速度を高速化すると、紡糸線上において繊維にかかる紡糸張力が大きくなり、繊維破断が発生し易くなる。繊維破断の発生は不織布の外観不良や物性低下に繋がるため、高速紡糸条件下での安定した紡糸性が求められる。一方、樹脂の吐出速度の少量化は生産性の低下を招くため、実機生産への適用は現実性に乏しいとされている。また、現在検討されている紡糸性改質剤としては、結晶性プロピレン系共重合体などが知られている<sup>5)</sup>。しかしながら、結晶性プロピレン系重合体はポリプロピレンとの相溶性に劣るため<sup>6)~7)</sup>、混練性の低下や成形時に糸切れが発生するなどの紡糸性低下を引き起こしやすいことが問題となっている。

第2章の検討で、PP繊維の高速溶融紡糸において低立体規則性PPを添加することで、紡糸線上での結晶化とこれに伴う急激な繊維の細化（ネック状変形）が抑制され、高速での安定紡糸と繊維の細系化が可能となることが分かった。この技術を応用し、高立体規則性PPと低立体規則性PPから成る相溶性ブレンドを用い、繊維直径が細く、均一性、強度、柔軟性のバランスに優れた不織布の成形について検討を行った。

## 3-2 実験

### 3-2-1 試料

不織布成形には、低立体規則性ポリプロピレン (LPP)，高立体規則性ポリプロピレン (IPP : Exxon3155, ExxonMobile Chemical 社製)，スリッパ材マスターバッチ (EA5:PP / Erucamide = 95% / 5%) を 86 wt% / 10 wt% / 4 wt% の比率でドライブレンドしたブレンド物を用いた。使用した樹脂の溶融粘度 (MFR)，および融点 (Tm) を Table 3-1 に示した。

**Table 3-1** Typical properties of LPP and IPP

Sample Code	MFR (g/10min)	Tm (°C)
LPP	60	70
IPP	36	160

### 3-2-2 スパンボンド不織布成形機

不織布の成形には、ライコフィル社のスパンボンド第4世代機 REICOFIL4を用いた。Figure 3-1 に示したように、スパンボンド不織布製造装置は、押出機、ダイ (ノズル径0.6 mm, ノズル孔数 5800 hole/m)、加圧冷却システム (キャビンシステム)、延伸チャンバ、サクシヨンプローア、コンベアベルト、エンボスロールおよび巻取り機から構成されている。

ここで、キャビンシステムとは紡糸線で繊維を延伸する役割を果たすものである。ダイ直下のキャビン加圧エアは空気抵抗力を生み出す加圧された冷却エアであり、キャビン内に加圧空気を導入し、絞り板の狭いクリアランスにて高速の気流を生み出す。この気流と溶融繊維の速度差より生じる空気抵抗力により、繊維が細化する。また、ベルトコンベア下に配置されたサクシヨンプローアはキャビンシステムにより吹き付けられた繊維が飛び散らないように、吸引力により不織布をベルト上に吸い付ける役割を果たす。この製造法は空気取込み口 (キャビン圧力) とサクシヨンプローアの開放口がエアの入り口と出口になっており、加圧エアの能力を最大限に生かすようになっている<sup>8)~10)</sup>。

本検討では3機の押出機を用い、ノズル径0.6 mmのノズル (孔数5,800 hole/m) より、樹脂温度 245 °C, 単孔吐出量0.3~0.6 g/min/holeでそれぞれ溶融押し出し、キャビン圧4,000~6,500 Paで紡糸することにより得られた繊維を520~666 m/minのライン速度で移動しているネット面に積層し、145~150 °Cに加熱したエンボスロールでエンボス加工し、巻取りロールに巻取り3層から成る目付15 g/m<sup>2</sup>の多層不織布 (SSS) を得た。

### 3-2-3 紡糸性の評価

紡糸性の指標として、ノズル直下の糸切れ回数をカウントすることで、繊維破断の頻度の評価

を行った。繊維破断の頻度とは3分間に破断した繊維の本数を表す。破断した繊維の本数が0本の場合は紡糸性が安定していることを示し、1～10本の場合は紡糸性が不安定となっていることを示す。破断した繊維の本数が10以上の場合は、成形不可とした。

### 3-2-4 繊維直径計測

非蒸着型走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、ランダムに選んだ 20 本の繊維について測定を行い、その平均値を繊維直径とした。不織布分野では繊維の太さの指標 (織度) として、通常「デニール (denier)」という単位が用いられる。デニールとは長さ 9000 m の繊維 1 本当たりの質量を意味する。測定した繊維直径から式(3-1)を用いてデニールを算出した。ここで、 $D$  はデニール、 $\rho$  は PP の密度 ( $0.9 \text{ g/cm}^3$ )、 $d$  は繊維直径、9000 は繊維の長さを示す。

$$D = \rho \left( \frac{d}{2} \right)^2 \pi \times 9000 \quad (3-1)$$

スパンボンド不織布成形は巻き取り装置を有していない熔融紡糸であることから、紡糸速度を知るには、連続の式を用いて算出する必要がある。そこで、単孔吐出量 ( $M$ ) と測定した繊維直径 ( $d$ ) から、式(3-2)を用いて各条件における紡糸速度 ( $v$ ) を算出した。

$$v = \frac{4M}{\rho \pi d^2} \quad (3-2)$$

### 3-2-5 超高速示差走査熱量計 (FLASH DSC) 測定

成形に使用する樹脂の結晶化速度を評価するため、FLASH DSC (METTKER TOLEDO (株)製) を用いた等温結晶化速度の評価を行った。試料を  $230^\circ\text{C}$  で 2 分間加熱融解させた後、 $2000^\circ\text{C/s}$  で  $25^\circ\text{C}$  まで急冷し、 $25^\circ\text{C}$  での等温結晶化過程における発熱量の時間変化を測定した。Flash DSC は非常に速い昇降温速度条件下において高精度の測定が可能な熱分析機器であり、従来測定不可能であった熔融成形における急速冷却時の高次構造形成の観察を可能とするものである。特に、高立体規則性 PP は室温環境下での結晶化速度が著しく速いため、非常に汎用性の高いポリマーであるにもかかわらず、その正確な測定は出来ていなかった<sup>11)</sup>。

### 3-2-6 均一性評価

A4 サイズに切り出した不織布に黒画面紙を重ね、スキャナーを用い、画像をデジタルデータとしてパソコンに取り込んだ。この際、全ての画像のピクセル数が同じになるよう設定した。次に、取り込み画像データをグレースケール化 (二値化) し、各グレースケールのピクセル数をカウントしてヒストグラムを作成した。グレースケールとは、画像を白から黒までの明暗だけで表現し

た指標である。ここでは、白と黒の間の中間色を 256 階調の灰色で表現しており、0 が黒、255 が白であることを示す。ヒストグラムのピークを示すグレースケール値が大きい程、またヒストグラムの分布が狭い程、均一性の高い不織布であることを示す。

### 3-2-7 引張試験

得られた不織布から、機械方向 (MD) とそれに垂直方向 (CD) の長さ 200 mm×幅 25 mm の試験片を作成した。引張試験機 (SHIMADZU Corporation, Autograph AG-I) を用い、繊維の張力-ひずみ曲線の測定を行った。試料長は 100 mm, 引張速度は 300 mm/min とした。少なくとも 5 本の試料の測定結果を平均して破断強度, 破断ひずみを得た。

### 3-2-8 柔軟性評価

ハンドロメーター (Handle-O-Meter) 試験機を用いて、200 mm×200 mm の試験片を、幅 1/4 インチのスリット上にスリットと直角となるようにセットし、試験片の辺から 67 mm (試験片幅の 1/3) の位置をペネトレーターのブレードにて 8 mm 押し込み、この時の抵抗値を測定し試験片の剛軟度を評価した。この測定方法の特徴は、試験片が試験台上で若干スリップし、それによって発生する摩擦力と押し込み時の抵抗力 (剛軟度) の複合された力が計測される。測定により得られた抵抗値の値が小さい程、不織布の柔軟性が良好であることを示す。

## 3-3 結果と考察

### 3-3-1 PP スパンボンド不織布の紡糸性における低立体規則性成分の添加効果

ここでは、高立体規則性成分 (IPP) のみで成形した IPP-100 と、IPP に低立体規則性成分 (LPP) を 10 wt% 添加して成形した LPP-10 についての紡糸性について議論する。Figure 3-2 に、単孔吐出量とキャビン圧力に対して紡糸性が安定している条件をプロットしたプロセスウィンドウを示した。また、Table 1 には、IPP-100, LPP-10 の安定的に紡糸可能な単孔吐出量, キャビン圧力の代表的な限界条件と、その織度, 紡糸速度を示した。

IPP-100 の安定紡糸可能な標準条件は、単孔吐出量 0.6 g/min/hole, キャビン圧力 4,500 Pa であり、得られた不織布の織度は 1.7 denier であった。これに対し、低立体規則性成分を添加することで、低吐出量条件や高キャビン圧力条件でも紡糸線での繊維破断が見られず、安定紡糸が可能な成形条件領域が広がり、1.0 denier 程度までの細織度化が可能となることが分かった。更に、IPP-100 の紡糸速度が約 3,200 m/min であったのに対し、LPP-10 では最大で約 4,200 m/min と、高速での安定紡糸が可能となったことが分かった。

**Table 3-2** Fiber diameter and spinning velocity of various PP blends under the limit condition of stable spinning.

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

ここで、紡糸性向上の原因を考察するにあたり、REICOFIL4のようなダイからコンベアまでが閉鎖系のスパンボンド不織布成形機では、紡糸線における繊維構造形成を測定することが出来ない。このため、第2章で検討したIPP-100, LPP-L-10の熔融紡糸実験で得た細化挙動を元に、PPスパンボンド不織布の紡糸性に対する低立体規則性成分（LPP）の添加効果を考察する。Table 3-2から、今回のスパンボンド不織布成形において、LPPを添加した場合の安定紡糸可能な最大紡糸速度が3,900～4,200 m/minであったことから、考察する巻取速度は同程度の4,000 m/minとした。

巻取速度4,000 m/min におけるIPP-100, LPP-L-10の細化曲線をFigure 3-3にそれぞれ示した。第2章でも考察したように、IPP-100に対し、LPP-L-10は細化の完了点が下流にシフトするとともに、細化曲線の形状が緩やかになり、ネック状変形は抑制されていることが分かる。ここで、紡糸線の変形挙動を定量化するため、細化曲線を解析し、吐出口からの各位置における繊維のひずみ速度を、式(3-3)を用いて算出した。ここで、吐出口からの各位置における繊維直径から紡糸速度( $v_x$ )は式(3-2)を用いて算出した。

$$\text{Strain Rate (s}^{-1}\text{)} = \frac{dv_x}{dx} \quad (3-3)$$

Figure 3-4, Figure 3-5に吐出口からの位置に対する紡糸速度変化とひずみ速度変化をそれぞれ示した。LPP-Lの添加により最大ひずみ速度が20 %程度低下したことが分かる。このことから、低立体規則性成分の添加により紡糸線での急激な変形が抑制されたことが示唆される。また、LPP-Lの添加により、紡糸線での紡糸速度変化や紡糸速度が巻取速度に到達する位置が下流にシフトし、最大ひずみ速度のピーク位置も下流へシフトした。このことから、低立体規則性成分の添加により紡糸線での結晶化が抑制され、変形位置が下流へシフトしたことが示唆される。

低立体規則性成分添加による結晶化抑制効果について更に詳細に検討するため、Flash DSC を用い、等温結晶化測定を行った。測定により得られた発熱曲線を解析し、Figure 3-6 に等温結晶化開始時から、結晶化完了時までの発熱量の積分値を 100 %とした時の、結晶化時間に対する相対結晶化度曲線を示した。相対結晶化度が 50 %に到達する半量結晶化時間で比較すると、IPP-100 が

0.066 秒であったのに対し、LPP-10 は 0.094 秒と半量結晶化時間が 1.5 倍程度遅くなっていることが分かった。

紡糸線上での細化の完了点が結晶化の完了点であると仮定した場合、Figure 3-3 から、紡糸速度が 4,000 m/min の場合の結晶化完了点は 100 cm の位置となる。紡糸速度から計算すると、溶融押し出された繊維が吐出口から 100 cm の位置に到達するまでに要する時間は 1 秒未満であることから、Flash DSC を用いた測定結果は時間のオーダーから見ても妥当性があり、配向結晶化などの高次構造形成の因子を含まないものの、低立体規則性成分の添加が紡糸線上での結晶化を抑制し、固化点を下流へシフトされることを裏付けていると考えられる。

### 3-3-2 細繊維化がPPスパンボンド不織布の性能へ及ぼす効果

ここでは、Table-3-2に示したスパンボンド不織布の均一性と力学物性、柔軟性について評価し、PPスパンボンド不織布成形において低立体規則性成分を添加し細繊維化することが、不織布性能に及ぼす効果について検討した。

Figure 3-7に不織布の均一性評価により得た、IPP-100, LPP-10-1, LPP-10-2, LPP-10-3の不織布の画像とグレースケールのヒストグラムを示した。IPP-100に比べLPP-10-1, LPP-10-2, LPP-10-3は、ヒストグラムのピークが高いグレースケール値を示し、その分布も狭いことが確認できる。このことから、低立体規則性成分添加による細繊維化を可能としたことで、繊維の分散性が向上し、不織布の均一性が向上したと考えられる。

次に、Figure 3-8に引張試験により得たIPP-100, LPP-10-1, LPP-10-2, LPP-10-3の不織布の、MD方向、CD方向における張力-ひずみ曲線をそれぞれ示した。更に、Table 3-3にFigure 3-7を解析して得たMD方向、CD方向それぞれの、5%ひずみにおける張力、強度、破断ひずみを示した。ここで、5%ひずみにおける強度とは、不織布をひずみ5%まで伸長した時に示す張力のことであり、初期弾性率と同じく不織布の剛性を示す指標となる。

**Table 3-3** Load at 5% strain, strain at break and tensile strength of various PP blends nonwoven fabrics under the limit condition of stable spinning.

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

IPP-100とLPP-10-1の比較から、単孔吐出量を一定とした場合、LPPを添加し1.4denierまで細

繊維度化することにより、破断強度が向上することが分かった。更に単孔吐出量を少量化し、1.1denierまで細繊維度化することにより、MD, CD方向共に破断強度、破断ひずみが大幅に向上していることが分かった。一方、初期弾性率を示す5%ひずみ強度は、繊維を細繊維度化したにもかかわらずIPP-100に比べ低い値を示し、不織布の剛性が低下したことが分かった。これは、低立体規則性成分の添加により繊維の結晶化度が低下したことに起因すると考えられ、第2章の高速溶融紡糸の実験結果とも一致する。

細糸化による不織布強度の向上には、エンボスで熱融着される繊維の本数が起因していると推察される。Figure 3-9に、標準条件で成形したIPP-100 (1.7denier) と、LPPを10 wt%添加し細繊維度化条件 (1.1denier) で成形したспанボンド不織布のエンボス点を拡大したSEM画像を示した。この図から、LPPを添加し細繊維度化することで、エンボス点で熱融着される繊維の本数が増えていることが確認できる。細繊維度化により、エンボスで熱融着される繊維の本数が増えることで、不織布中の繊維の拘束力が強くなり不織布の強度が向上したと考えられる。また、低融点成分の存在により同じエンボス温度でも繊維同士の融着力が強くなったことも原因の一つとして考えられる。

Figure 3-10に、ハンドロメーター試験によって得たMD, CD方向の剛軟度を示した。LPPを添加し細糸化することにより、不織布の剛軟度の値が低下し柔軟性が向上したことが分かる。これは、低立体規則性成分添加による結晶化度の低下と、それに伴う不織布の弾性率の低下が起因していると考えられる。

### 3-4 結言

本章では、第2章でのLPPを用いたPP繊維の高速溶融紡糸における紡糸性改良検討結果を応用し、PPспанボンド不織布の製造における、細繊維度化条件での紡糸安定性向上と不織布の均一性、力学物性、柔軟性のバランス改良を試みた。不織布を構成するIPP繊維に低立体規則性成分 (LPP) をブレンドすることで、高キャビン圧力化、低単孔吐出量化などの細繊維度化条件において、紡糸線で繊維破断を起こすことなく高速での安定性した紡糸が可能となり、1.1 denierまでの細繊維度化が可能となった。更に、第2章の高速溶融紡糸実験における紡糸線の細化挙動測定結果の解析や、FLASH DSCを用いた結晶化速度測定結果から、спанボンド不織布成形における紡糸性向上へのLPP添加効果について考察を行った。紡糸線の細化挙動から、低立体規則性成分を添加することで、固化点が下流へシフトし、繊維の急激な変形 (ネック状変形) が抑制されるため、紡糸性が安定化し細繊維度化が可能になることが示唆された。これは、低立体規則性成分添加により、結晶化速度が低下し、紡糸線での最大ひずみ速度が低下することに起因しているのだと考察した。また、繊維の細繊維度化により、均一性、強度、柔軟性向上することが分かった。

これらの結果から、ポリプロピレンのспанボンド不織布成形において、低立体規則性成分を添加することにより、紡糸安定性、高速紡糸性に優れ、均一性、強度柔軟性のバランスに優れる

不織布の工業的な生産が可能となった。

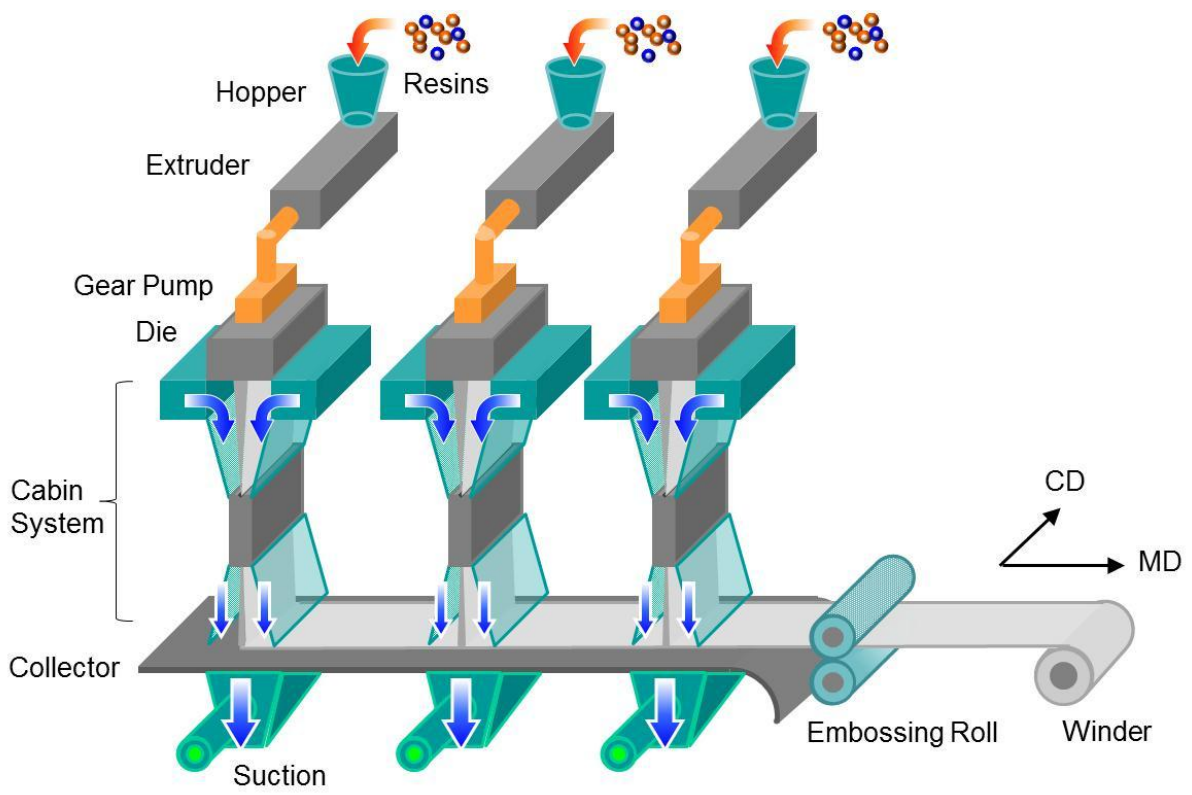
実際のスパンボンド不織布成形においても、高キャビン圧力条件での高速紡糸が可能になることは、工業的にも非常に意義深いことである。一方、吐出量の少量化は生産性とコストの観点から好まれない。

ただし、総吐出量を減らすことなく単孔吐出量を少量化することは、ノズル孔数を増やすことでも実現可能である。実際に、今回の検討で用いた孔数 5,800 hole/m のノズルに対し、6,800 hole/m のノズルも市場に出回っている。ノズル孔数を 5,800 hole/m から 6,800 hole/m に増やすことで、総吐出量を一定にしたまま単孔吐出量を 0.6 g/min/hole から 0.5 g/min/hole に少量化することが可能となる。ただし、ノズル孔数が増えることで、紡糸線の冷却環境が変わるため、詳細な条件調整は必要になる。

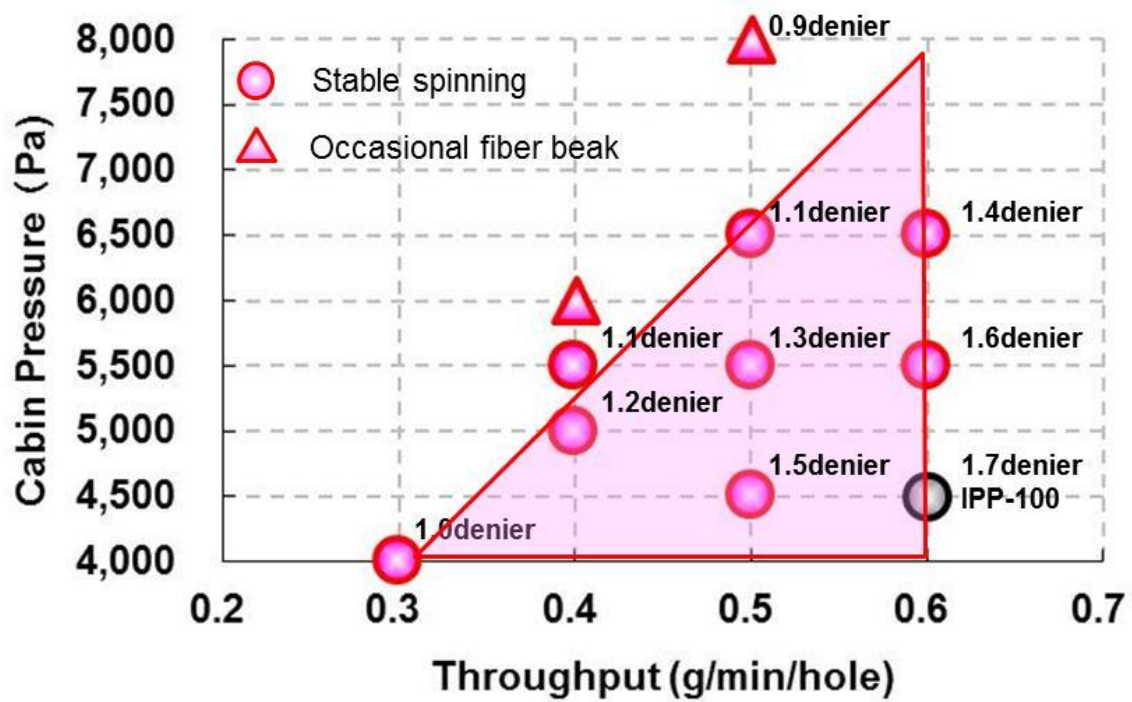
これらのことから、多ホールノズルを使用して単孔吐出量を少量化し、高キャビン圧条件で安定的に紡糸することで、不織布の細繊維化は、工業的な観点からも現実的なものとなる。

## [参考文献]

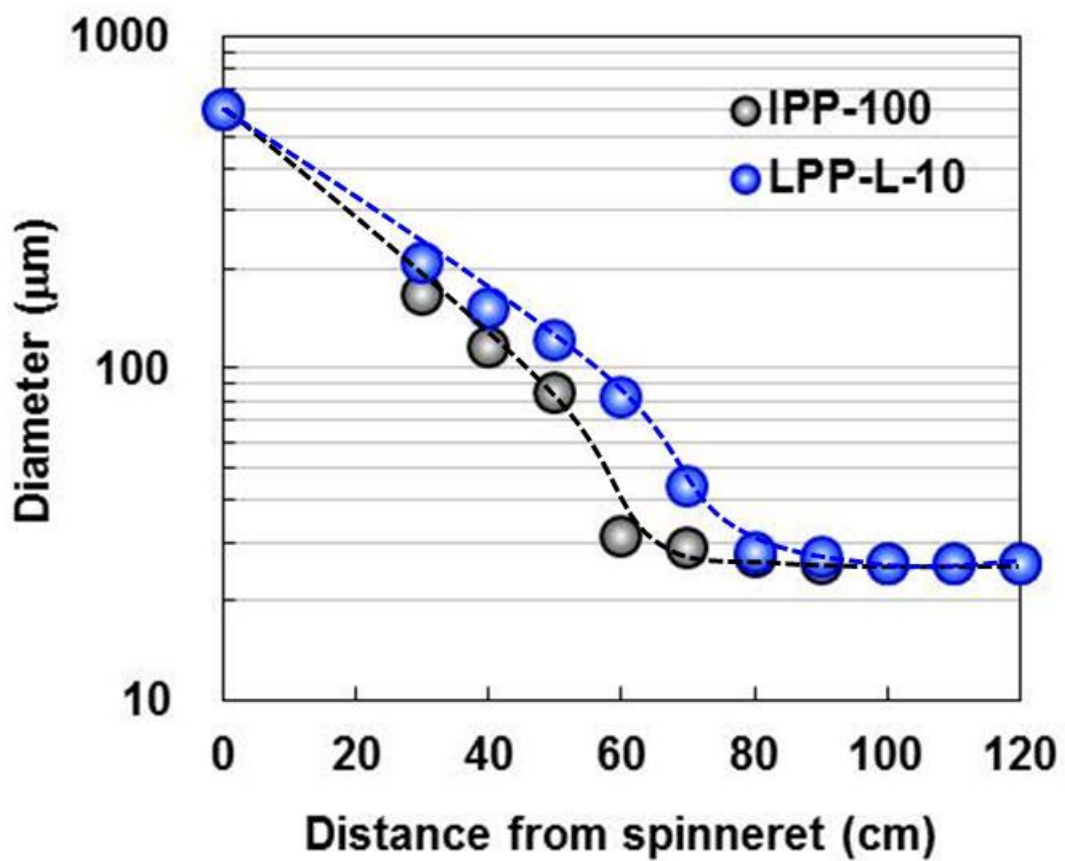
- 22) 株式会社 東レリサーチセンター：不織布の最新技術と用途展開, P.6 (2011), 株式会社黎明社
- 23) 株式会社 東レリサーチセンター：不織布の最新技術と用途展開, P.330-334 (2011), 株式会社黎明社
- 24) 株式会社 東レリサーチセンター：不織布の最新技術と用途展開, P.36-38 (2011), 株式会社黎明社
- 25) 株式会社 東レリサーチセンター：不織布の最新技術と用途展開, P.122-123 (2011), 株式会社黎明社
- 26) P. Steve Chum and Kurt W. Swogger : *Progress in Polymer Science* 2008, 33, 797-819
- 27) A. R. Kamdar, Y. S. Hu, P. Ansems, S. P. Chum, A. Hiltner, and E. Baer : *Macromolecules* 2006, 39, 1496-1506
- 28) Shaofeng Ran, Benjamin S. Hsiao, Pawan K. Agarwal, Manika Varma-Nair, *Polymer* 44 (2003) 2385-2392
- 29) 金井俊孝：出光興産株式会社機能材料研究所研究報告書, (2010)
- 30) REICOFIL：技術資料「Spinbonding and Composite System」
- 31) Dr. Bernd Kunze, H.Geus, M.Baumeister, D.Frey, S.Sommer, B.Klünter：技術資料「REICOFIL® Technology - the unique process for Spunlaid and Meltblown」, (2006)
- 32) METTLER TOLEDO社：技術資料「超高速DSC測定装置」



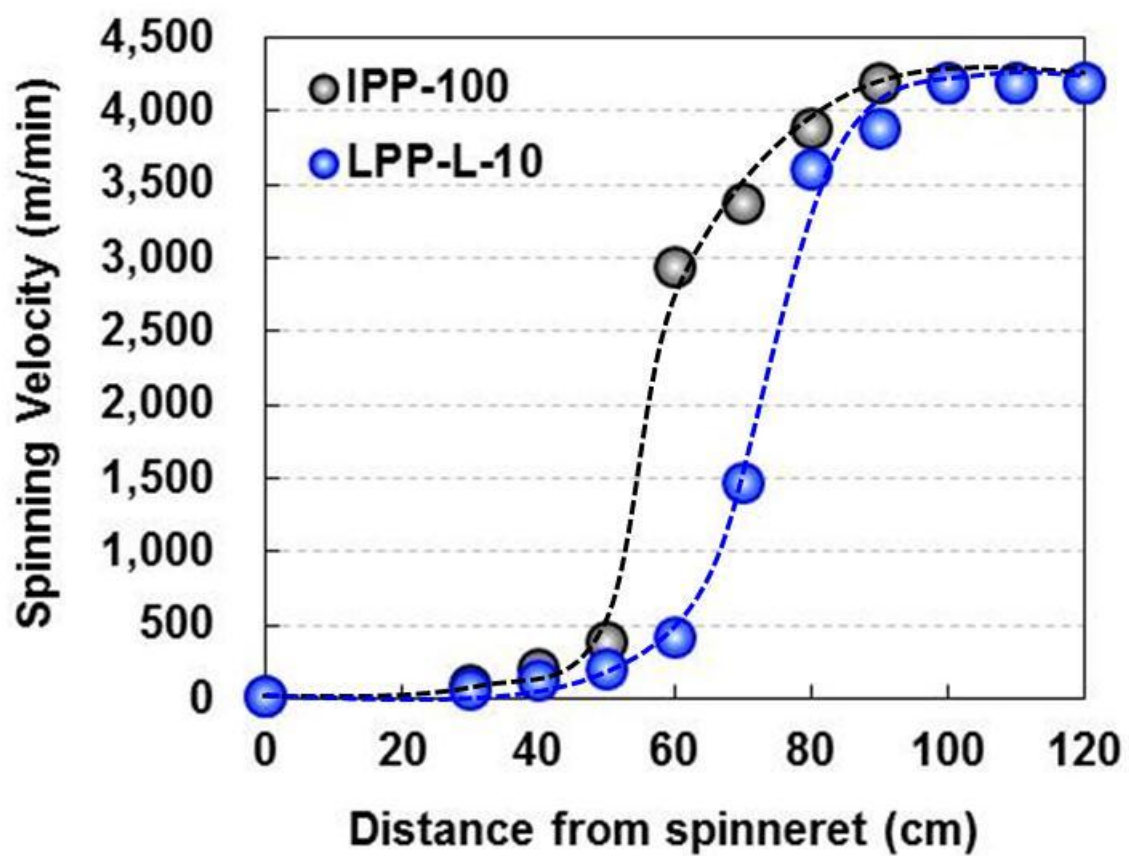
**Figure 3-1** Schematic illustration of REICOFIL4 spunbond machine (SSS line).



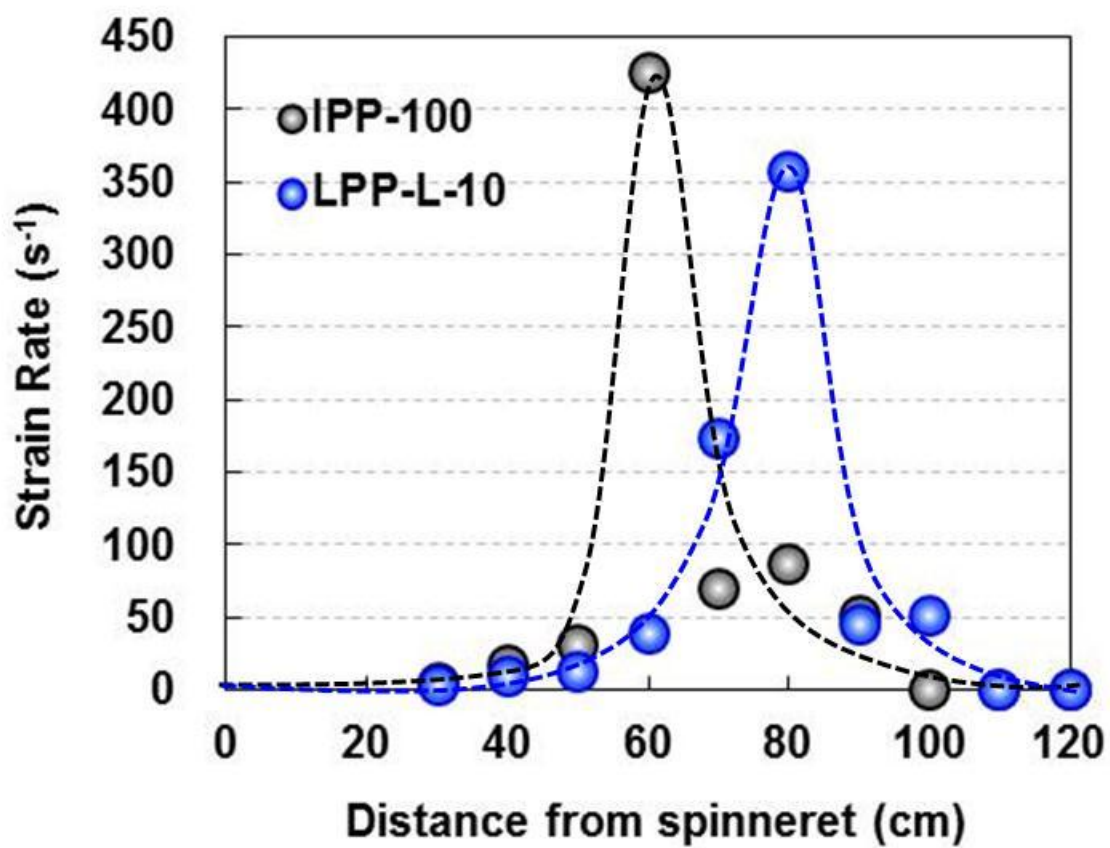
**Figure 3-2** Fiber fineness of various throughput and cabin pressure cinditions for PP blend containing of low-molecular-weight and low tacticity component.



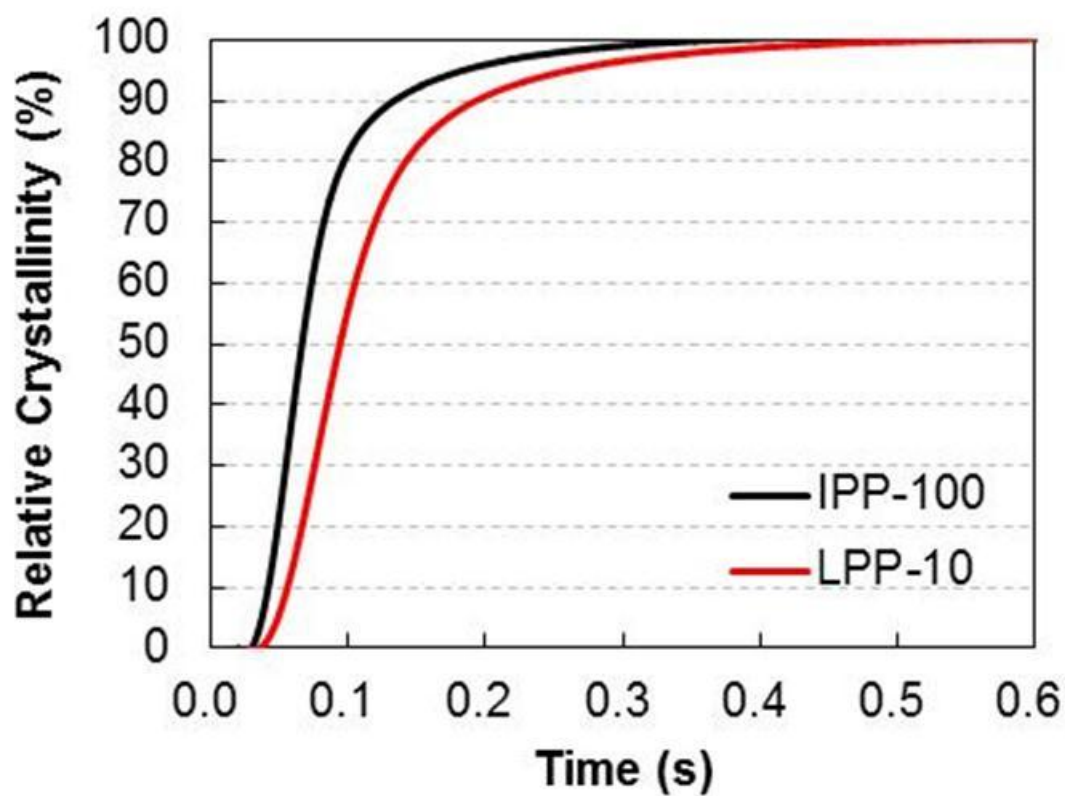
**Figure 3-3** Diameter profiles of spin-line at the take-up velocity of 4,000 m/min for standard PP and PP blend containing of low-molecular-weight and low tacticity component.



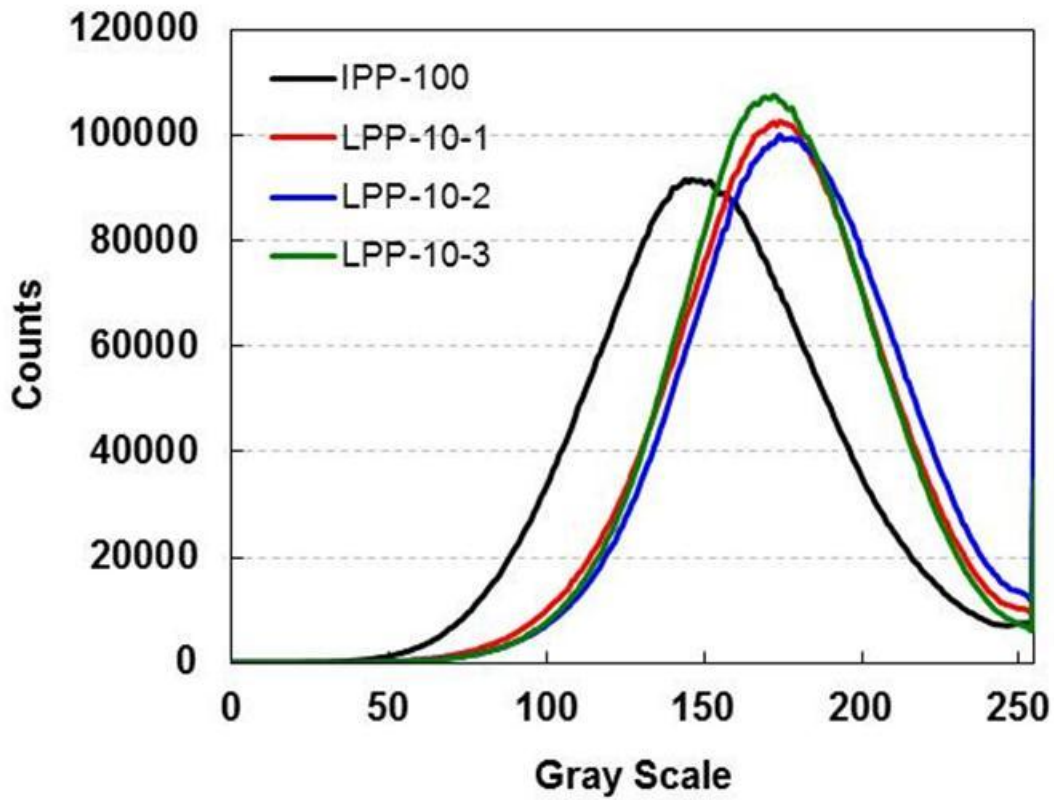
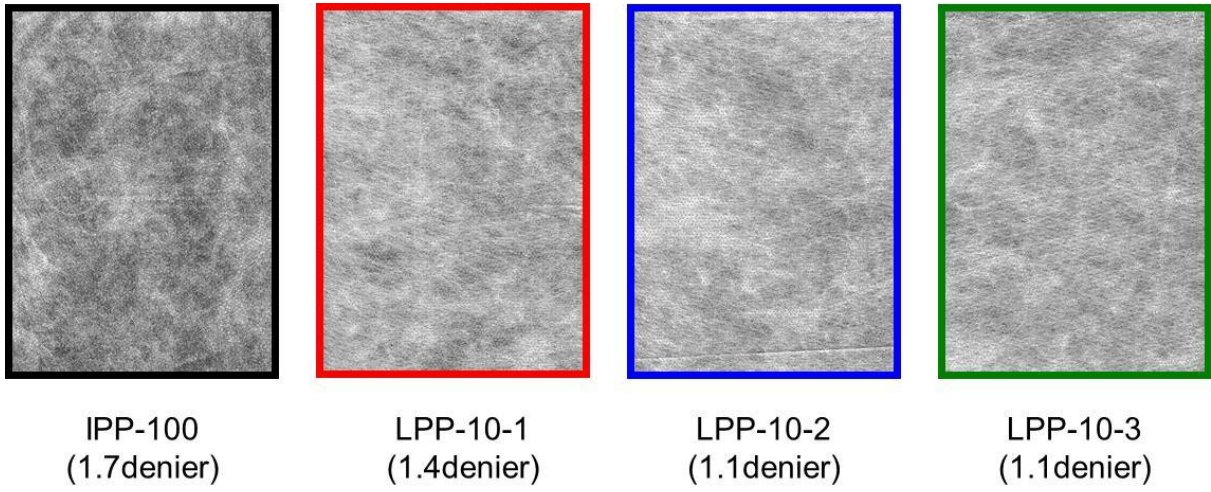
**Figure 3-4** Spinning velocity profiles of spin-line at the take-up velocity of 4,000 m/min for standard PP and PP blend containing of low-molecular-weight and low tacticity component.



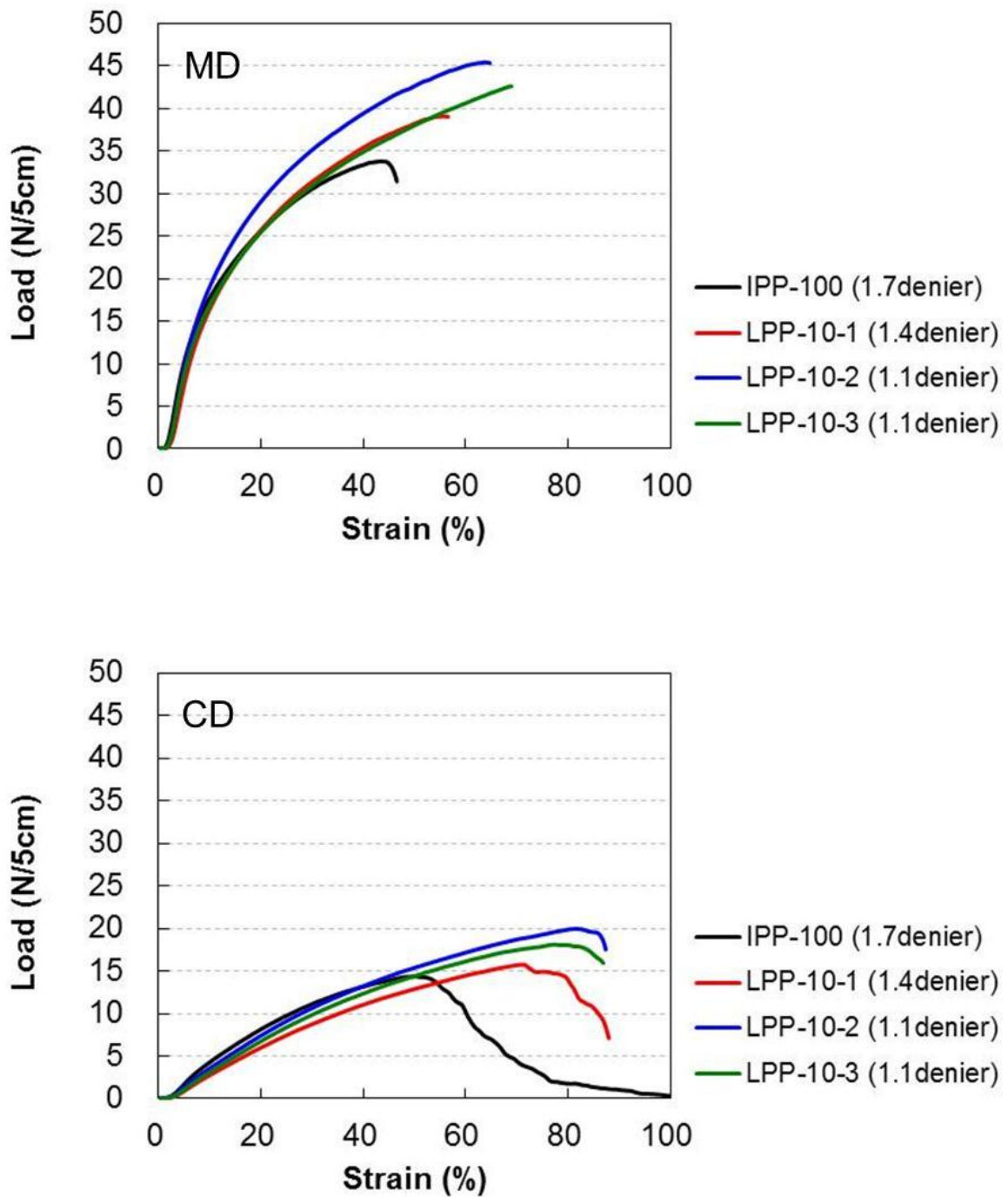
**Figure 3-5** Strain rate profiles of spin-line at the take-up velocity of 4,000 m/min for standard PP and PP blend containing of low-molecular-weight and low tacticity component.



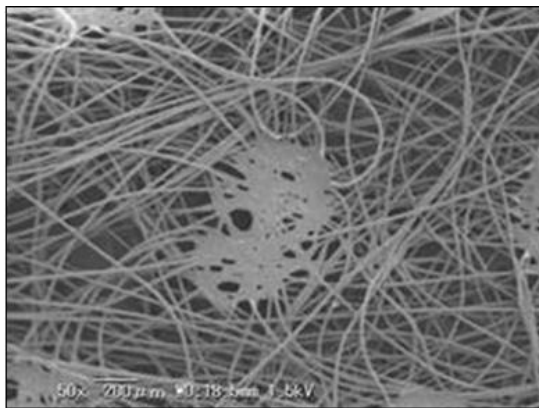
**Figure 3-6** Time variation of relative crystallinity for standard PP and PP blend containing of low tacticity component.



**Figure 3-7** Scanned images and gray scale histogram of spunbond nonwoven fabrics for standard PP and PP blend containing of low tacticity component with different fiber fineness.



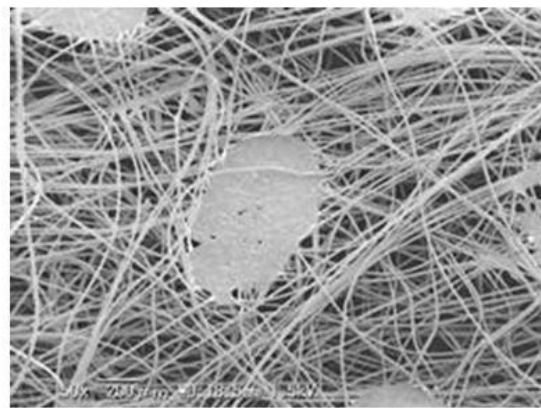
**Figure 3-8** Load-Strain curves in MD and CD of spunbond nonwoven fabrics for standard PP and PP blend containing of low tacticity component with different fiber fineness.



**IPP-100**

Fiber Fineness : 1.7 denier  
Throughput : 0.6 g/min/hole  
Cabin Pressure : 4,500 Pa

MD Strength : 32N/5cm  
CD Strength : 15N/5cm

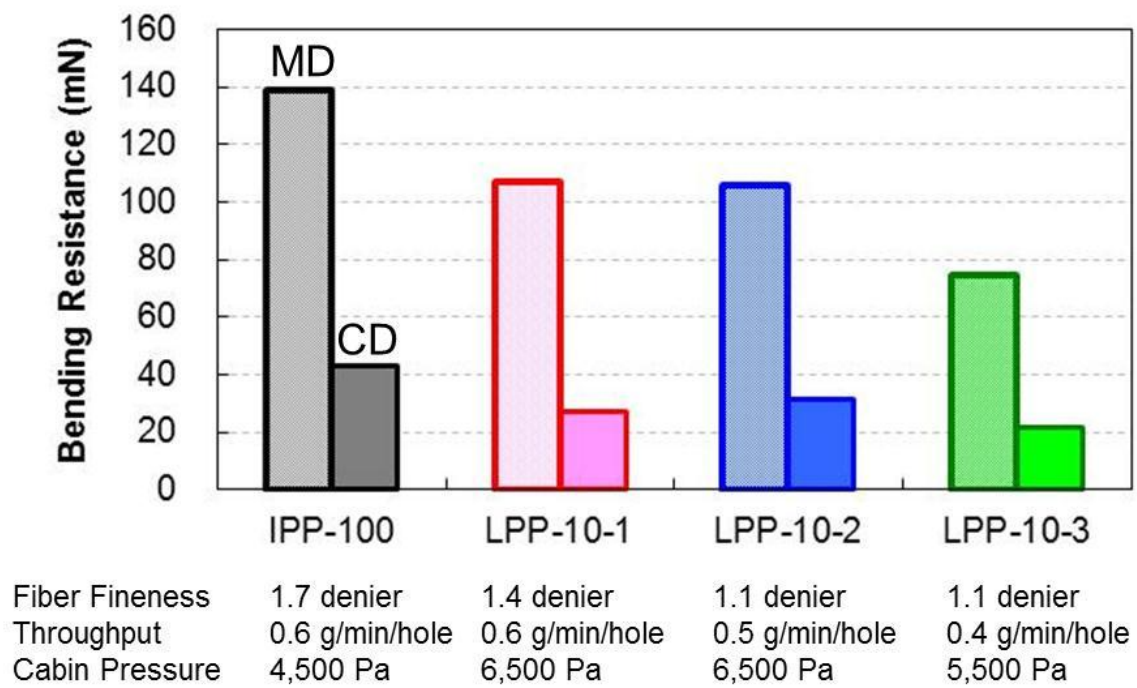


**LPP-10-2**

Fiber Fineness : 1.1 denier  
Throughput : 0.5 g/min/hole  
Cabin Pressure : 6,500 Pa

MD Strength : 45 N/5cm  
CD Strength : 20 N/5cm

**Figure 3-9** Enlarged view of embossing pattern for standard PP and PP blend containing of low tacticity component with different fiber fineness observed with SEM.



**Figure 3-10** Bending resistance in MD and CD of spunbond nonwoven fabrics for standard PP and PP blend containing of low tacticity component with different fiber fineness measured with Handle-O-Meter.

## 第4章 低立体規則性ポリプロピレンを用いた弾性繊維の熔融紡糸と高立体規則性成分ブレンドの効果

### 4-1 緒言

ポリプロピレン (PP) は、メタロセン触媒の開発により、従来の Ziegler-Natta 触媒を用いて合成されるポリマーに対し、分子量分布や組成分布、長鎖分岐の導入、立体規則性の制御<sup>1)~5)</sup>、モノマー組成を自由に変化させての共重合など<sup>6)~16)</sup>、一次構造を高度に制御することが可能となってきた。

特に最近、ゴムライクなエラストマー特性を有したプロピレン系材料の開発が活発化している。エラストマー特性は、PP の立体規則性が変化することで、架橋点として振る舞う結晶ラメラ相とゴム弾性を発現させる非晶相の配分比を適度に制御することによって得られる<sup>17)~19)</sup>。立体規則性の制御には、モノマーの導入による共重合化、アイソタクチック連鎖の低減、シンジオタクチック PP や非晶性アタクチック PP と高立体規則性 PP のブレンド<sup>20)~25)</sup>など様々な方法が検討されている。

このようなプロピレン系エラストマーを用いたフィルム、繊維、不織布成形において、弾性回復特性、熱処理などの温度依存性、延伸過程、伸縮過程における力学応答、高次構造の変化、緩和挙動など、様々な視点から多くの研究が行われている<sup>9), 13), 26), 27)</sup>。

このような弾性特性を有した成形品は、例えば使い捨ておむつ、生理用品、衛生製品、医療向け素材等の各種用途への展開が期待されている。

本章では、特に立体規則性を低く制御した低立体規則性 PP (LPP) を用いて熔融紡糸を行い、弾性回復特性を有した繊維の製造を行った。また、LPP は結晶化速度が非常に遅く、紡糸後も構造が変化し続ける可能性が示唆されたことから、得られた繊維の経時変化について構造・物性の観点から検討を行った。更に、高立体規則性成分の添加が繊維の紡糸性や構造・物性に及ぼす影響についても検討を行った。

### 4-2 実験

#### 4-2-1 試料

本章では、二架橋のメタロセン触媒を用いて重合した、立体規則性が低く、中程度の分子量のポリプロピレン (LPP-M) を基準試料とし、更に LPP-M の結晶化促進材として、高立体規則性ポリプロピレン (IPP : Y2000GV, (株) プライムポリマー) を用いた。使用した樹脂の重量平均分子量 (Mw), 多分散度 (Mw/Mn), 熔融粘度 (MFR), および融点 (Tm) を Table 4-1 に示した。LPP-H は IPP の 1.2 倍程度の高分子量である。また、IPP の融点が 165 °C であるのに対し、LPP は 70 °C と低い値を示しており、IPP に比べ非常に立体規則性が低いことが分かる。

熔融紡糸による繊維の作製には、基準試料のみからなる LPP-M-100, LPP-M に IPP を 15 wt% 添加した LPP-M-85 の 2 種類の材料を用いた。

**Table 4-1** Typical properties of LPP-H and IPP

Sample code	Mw	Mw/Mn	MFR (g/10min)	Tm (°C)
LPP-M	230×10 <sup>3</sup>	1.90	7	70.0
IPP	197×10 <sup>3</sup>	2.86	20	167.5

#### 4-2-2 弾性繊維の熔融紡糸

熔融紡糸による弾性繊維の作製には、直径25 mm の単軸スクルー押出機とギアポンプからなる押出系に、ノズル孔径0.6 mm, ノズル数10の口金を装着し、吐出温度210 °C, 単孔吐出量2.0 g/min で材料を吐出させた。吐出した糸は、口金面の下方3.5 m の位置に設置した高速巻取装置により巻き取った。このとき、紡糸速度を0.3, 0.5, 1.0 km/minと増加させ、更に1.0 km/min以上の速度からは1.0 km/min刻みで増加させ、各試料について到達可能な最大巻取速度を可紡性として評価した。

#### 4-2-3 弾性回復率測定

引張試験機（東洋測器社製テンシロンUTM-4L）を用い、巻取速度1.0 km/minの繊維について弾性回復率を測定した。測定は単繊維について行い、試料長 ( $L_0$ ) は20 mm, 伸縮速度は20 mm/min とした。初めに繊維をひずみ100 %まで伸長し、次に初期の試料長まで戻した。この時、最初の伸長変形による永久ひずみにより、応力はゼロとなった。最後に、再び繊維を伸長し、応力の立ち上がり位置 ( $L$ ) を測定した。初期の試料長  $L_0$  と測定により得られた  $L$  から、式(4-1)を用いて弾性回復率を測定した<sup>28)</sup>。

$$Elastic Recovery (\%) = \left(1 - \frac{L}{L_0}\right) \times 100 \quad (4-1)$$

#### 4-2-4 引張試験

引張試験機（東洋測器社製テンシロンUTM-4L）を用いて繊維の応力-ひずみ (S-S) 曲線の測定を行った。測定は単繊維について行い、試料長は20 mm, 引張速度は20 mm/minとした。少なくとも10本の試料の測定結果を平均して初期弾性率, 破断強度, 破断ひずみを得た。

#### 4-2-5 熱収縮応力測定

熱収縮力測定装置（カネボウエンジニアリング株式会社製 KE-2S）を用いて、温度に対する繊維の熱収縮応力変化の測定を行った。試料長が 50 mm となるよう調整し、室温から昇温速度 150

°C/min で試料が熔融破断するまで昇温した。昇温過程において、ロードセルにかかる荷重の変化を検出し、熱収縮応力を評価した。

#### 4-2-6 広角 X 線回折 (WAXD) 測定

X線発生装置 (Rigaku社製 RMT-18HFVE) および CCD (Rigaku Denki, RTM-18HFVE, CCD MERCURY) を用い、平行に引き揃えた繊維束の広角 X 線回折 (WAXD) 像を撮影した。X線の出力は、電圧45 kV、電流60 mA とし、照射時間10秒で5回積算して回折像を得た。

#### 4-2-7 複屈折測定

偏光顕微鏡 (OLYMPUS社製 BH-2) とベレックコンペンセータを用いて繊維直径とレタレーションの測定を行い、繊維の複屈折を算出した。

#### 4-2-8 示差走査熱量計 (DSC) 測定

各繊維試料の熱物性を MDSC 装置 (TA instruments 社製 Q100) を用いて測定した。窒素ガス雰囲気下で昇温速度 3 °C/min, 温度変調幅 ±1 °C, 周期 60 s で -40 ~ 210 °C まで昇温した。各繊維試料の熱物性を MDSC 装置 (TA instruments 社製 Q100) を用いて測定した。但し、今回の解析では総熱流量の DSC 曲線のみを用いた。測定により得られた DSC 曲線を用い、結晶融解ピークから式(4-2)を用いて結晶化度を算出した。ここで  $\Delta H_m$  および  $\Delta H_m^0$  は、それぞれ試料および完全結晶の結晶融解熱量を表す。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad \Delta H_m^0 = 209(J/g)^{29)} \quad (4-2)$$

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 低立体規則性ポリプロピレンを用いた弾性繊維の構造物性の経時変化

はじめに、本章で使用する LPP-M の熱物性を評価するため、MDSC 装置 (TA instruments 社製 Q100) を用いてペレット原料の DSC 測定を行った。10 °C/min で -40 ~ 210 °C まで昇温 (1<sup>st</sup> Heating) した後、5 °C/min で -40 °C まで冷却 (Cooling) し、再び 10 °C/min で 210 °C まで昇温 (2<sup>nd</sup> Heating) した。この測定により得られた DSC 曲線を Figure 4-1 に示した。1<sup>st</sup> Heating 過程で融解した LPP-M は、Cooling 過程において結晶化発熱のピークが確認できなかった。一方、2<sup>nd</sup> Heating 過程において、結晶化発熱ピークと結晶の融解吸熱ピークが共に確認された。これは、LPP-M の結晶化速度が非常に遅いことを示している。このため、LPP-M を用いた熔融紡糸繊維は、巻取り後も構造・物性が経時変化することが示唆された。そこで、紡糸速度 1 km/min で巻き取った熔融紡糸繊維について、ボビンに巻き付けた直後 (1 時間以内)、2, 4, 6, 12, 24, 48 時間経過後の構造・物性

評価を行った。

Figure 4-2に、弾性回復率測定により得た各経過時間におけるLPP-M-100のヒステリシス曲線を示す。繊維の伸長時における応力-ひずみ曲線の挙動は、1回目と2回目で大きく異なることが確認された。一方、2回目と3回目の伸長時は、類似した応力-ひずみ曲線の挙動を示した。ここで、2回目以降の伸縮変形による弾性回復率の低下は殆ど観察されなかった。1回目の伸長時のヒステリシス曲線の挙動に着目すると、巻取り後直後～6時間経過した繊維は、6～48時間経過した繊維に比べ高い初期弾性率、明瞭な降伏挙動、高い応力を示すことが確認された。Figure 4-3に、Figure 4-2のヒステリシス曲線を解析して得た、繊維を巻取ってからの経過時間に対する弾性回復率変化を示した。経過時間に因らず繊維は85%以上の高い弾性回復率を示したが、特に巻取り後6～12時間で弾性回復率が増加し、巻取りから12時間経過以降は90%程度の弾性回復率を示すことが分かった。

Figure 4-4に、引張試験により得た各経過時間におけるLPP-M-100の応力-ひずみ(S-S)曲線を、Figure 4-5に、巻取繊維の経過時間に対する初期弾性率、強度、破断ひずみの変化をそれぞれ示した。巻取繊維の初期弾性率は50～70 MPa程度の非常に低い値を示すことが分かった。特に、時間経過に伴い、僅かに初期弾性率が減少傾向を示した。一方、繊維の強度は時間経過に伴い大幅に低下し、巻取り後48時間経過した繊維の強度は、巻取直後の強度の2/3程度になることが分かった。また、破断ひずみは、巻取り直後～6時間経過する過程で大幅に向上し、6～48時間経過する過程で飽和する傾向を示した。次に、このような巻取り繊維の力学物性の経時変化について詳細に検討するため、各経過時間における繊維の構造解析を行い、物性との関係性について議論する。

Figure 4-6に、巻取り直後からの各経過時間における繊維のWAXD像を示した。いずれの繊維についても、高配向の $\alpha$ 晶が形成されていることが分かる。また、最も低角側に現れる(110)反射が子午線付近にも観測されており、c軸配向結晶に加えa\*軸配向結晶が共存していることを示している。(110)反射のa\*軸配向結晶に注目すると、巻取り後の経過時間に対し回折強度が変化していることが分かる。WAXD像から得られる(110)反射の子午線方向0～90°の回折強度分布を解析し、c軸、a\*軸配向成分の回折ピークの面積分率を算出した。Figure 4-7に、巻取繊維の経過時間に対するc軸、a\*軸配向結晶の配向分率変化を示した。1～2時間経過する間に、c軸配向分率が若干増加し、a\*軸配向分率が減少した。一方、4～12時間経過する過程で、c軸配向分率は減少傾向、a\*軸配向分率は増加傾向を示した。次に、Figure 4-8に巻取り後の経過時間に対する複屈折変化を示した。経過時間6～24時間の間で複屈折が減少していることが分かった。繊維は巻取直後、紡糸張力から解放され収縮変形をしようとするが、ボビンに巻付いた状態であるため、繊維長が固定された状態となる。このため、一時的に繊維に伸長応力がかかり、1～2時間経過する時にc軸配向結晶の分率が増加し、a\*軸結晶の配向分率が減少したのだと考えられる。更に長時間経過すると、繊維にかかっていた応力が低下し、応力緩和によるc軸配向した結晶分率と複屈折が低下したのだと考えられる。このことから、Figure 4-5で示した経過時間に対して繊維の強度が低下するのは、ボビン

上での応力緩和に伴う繊維の配向緩和が起因していると考えられる。

Figure 4-9に繊維のDSCカーブを示した。得られた繊維は、2つの融解ピークを示すことが分かる。高温側と低温側の融解ピークの関係に注目すると、繊維の巻取りから4時間経過以降、時間経過に伴い低温側の融解ピークは高温側にシフトし、特に48時間経過時点すると2つの融解ピークは1つに重なることが確認された。また、時間経過に伴い低温側の融解ピークの面積は高温側の融解ピークに対して相対的に増加する傾向を示した。次に、DSCカーブの結果を解析して得た各試料の経過時間に対する結晶化度変化をFigure 4-10に示す。結晶化度は11～13 %程度の値を示した。2章で示したように、巻取速度1 km/minにおける高立体規則性PP (IPP-100) の結晶化度が46 %程度であることから、LPP-M-100の結晶化度が非常に低いことが分かる。結晶化度の時間変化に注目すると、1～6時間の時間経過に伴い減少し、6時間経過以降は一定値を示しているように見える。巻取繊維はボビンの周の長さに固定されているため、巻取り後、紡糸張力が解放され収縮しようとする繊維は、ボビンにより伸長された状態となる。このため、時間経過により単に結晶化度が低下しているのではなく、結晶化の進行と伸長による構造破壊、伸長状態での分子鎖の緩和など、構造形成に対し複数の因子が競合して影響している可能性が示唆される。

この結果から、低立体規則性PP (LPP-M) を用いて熔融紡糸を行うことで弾性回復特性を有する繊維が得られることが分かった。更に巻取り繊維をボビンに巻付けたまま、時間経過に伴う構造・物性変化について調べたところ、巻取直後から6時間程度までの間に、紡糸線上で受けた応力の緩和による構造変化とそれに伴う物性の変化が起こることが分かった。更に、24～48時間程度緩和させることで、繊維の構造・物性は共に安定した状態になることが分かった。これらは、LPP-Mの結晶化度が低く、また結晶化速度も低いことに起因すると考えられる。

### 4-3-2 低立体規則性ポリプロピレンを用いた弾性繊維の熔融紡糸における高立体規則性成分の効果

4-3-1の検討により、熔融紡糸によって得られる低立体規則性PP (LPP-M) の弾性繊維は、結晶化速度が遅く、繊維を巻取ってから構造・物性が安定するまでに24時間以上の時間を要することが分かった。また、結晶化度が低いため、固化の遅れによる繊維同士の膠着などの問題が生じる場合がある。そこで、LPP-Mの熔融紡糸における成形性および繊維物性の改良を目的として、高立体規則性PP (IPP) を添加することの効果について検討を行った。ここでは、LPP-M-100とLPP-MにIPPを15wt%添加したLPP-M-85について熔融紡糸を行った。得られる繊維の構造・物性評価については、巻取った直後にボビンから切り離した繊維を1週間程度室温に置き、十分に状態を安定化させた後評価を行った。

Table 4-2に各試料の最大巻取速度を示した。LPP-Mは巻取速度が2 km/minまで紡糸可能であったのに対し、LPP-M-85の最大巻取速度は5 km/minとなり、IPPの添加により可紡性が向上するという結果が得られた。またLPP-M-100は繊維同士が膠着しやすかったのに対し、LPP-M-85は相互に分

離した繊維が得られ、成形性が向上することも確認できた。

**Table 4-2** Attainable maximum take-up velocity in high-speed melt spinning of various PP blends

Blend Sample Code	Composition	Maximum Take-up Velocity
	(wt%)	(km/min)
LPP-M-100	LPP-M = 100	2
LPP-M-85	LPP-M / IPP = 85 / 15	5

Figure 4-11に引張試験により得た各試料の応力—ひずみ (S-S) 曲線を示す。紡糸速度に因らず、1次降伏が確認され、特に低巻取速度域では、応力が平坦になる自然延伸領域が観測された。更に、1次降伏後の伸長変形により、応力が徐々に立ち上がり、紡糸速度の高速化に伴い応力の変化率が大きくなる形状を示した。また、伸長の初期の領域を比較すると、紡糸速度の増加に伴い高い応力値を示す傾向を示した。繊維の伸長性に注目すると、紡糸速度0.3 km/minでは800 %程度高い破断ひずみを示すのに対し、最大巻取速度では200 %程度と、紡糸速度の増加に伴い破断ひずみが著しく低下し、最大巻取速度の破断ひずみは0.3 km/minの破断ひずみの1/4程度にまで低下することが分かった。

Figure 4-12にS-S 曲線を解析して得た初期弾性率、破断強度、破断ひずみの紡糸速度依存性をそれぞれ示した。初期弾性率は巻取速度の増加に伴って増加するが、同じ巻取速度で比較するとLPP-M-85はLPP-M-100に対し高い値を示した。このことから、高立体規則性成分の添加による結晶化度の増加が繊維の初期弾性率増加の主要因であると考えられる。破断強度は、LPP-M-100は巻取速度の増加に伴い増加する傾向を示したが、LPP-M-85は巻取速度3 km/min 付近で極大値を示す傾向を示した。同じ巻取速度で比較すると、LPP-M-85はLPP-M-100に対し、高い値を示した。このことから、繊維の分子量が同程度である場合、繊維の強度は結晶化度に支配されることが示唆された。一方破断ひずみは、LPP-M-100, LPP-M-85共に0.3~2.0 km/minまでは巻取速度の増加に伴い大幅な減少傾向を示した。LPP-M-85は、巻取速度2.0 km/min以上では同程度の値を示した。また、同じ巻取速度で比較すると、LPP-M-100とLPP-M-85は同程度の破断ひずみを示し、高立体規則性成分の添加効果は見られなかった。

Figure 4-13に、弾性回復率測定により得た巻取速度1 km/minにおけるLPP-M-100, LPP-M-85のヒステリシス曲線を示す。繊維の伸長時における応力—ひずみ曲線の挙動は、1回目と2回目で大きく異なることが確認された。ヒステリシス曲線から算出される弾性回復率は、LPP-M-100は86 %であったのに対し、LPP-M-85は77 %と高立体規則性成分の添加により、弾性回復率が低下することが分かった。

Figure 4-14に、LPP-M-100, LPP-M-85の巻取速度0.3~2.0 km/minにおける熱収縮応力をそれぞれ示した。各巻取速度において、高立体規則性成分の添加により熱収縮温度が高温にシフトし、耐熱性が向上したことが分かる。また、巻取速度の増加に伴い熱収縮温度が高温へシフトし、熱収

縮応力も増加する傾向を示した。

次に、低立体規則性PP (LPP-M) からなる弾性繊維への高立体規則性成分添加が力学物性に及ぼした効果について詳細に検討するため、繊維の構造解析を行い、物性との関係性について議論する。Figure 4-15にLPP-M-100, LPP-M-85のWAXD像を示した。0.3, 0.5 km/minの低巻取速度域では低配向のリング状に近い $\alpha$ 晶が、1.0 km/min以上では高配向の $\alpha$ 晶が形成されていることが分かる。また、最も低角度側に現れる(110)反射が子午線付近にも観測されることから、c軸配向結晶に加えa\*軸配向結晶が共存していることを示す。WAXD像から(110)反射の方位角方向の回折強度分布を解析し、Hermansらの式(4-3), (4-4)を用いてc軸の結晶配向度を算出した<sup>30)</sup>。c軸結晶配向とa\*軸結晶配向を分離するため、方位角 $\phi = 0 \sim \pi/4$ をa\*軸配向、方位角 $\phi = \pi/4 \sim \pi/2$ をc軸配向の回折強度分布とした<sup>31)</sup>。

$$f_c = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (4-3)$$

$$\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle = \frac{\int_{\pi/4}^{\pi/2} I(\phi)_{110} \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_{\pi/4}^{\pi/2} I(\phi)_{110} \sin \phi \, d\phi} \quad (4-4)$$

Figure 4-16に巻取速度に対するc軸結晶配向度変化を示した。配向度は巻取速度0.3~2.0 km/minの間で急激に増加し、さらに高速側では飽和傾向を示した。更に同じ巻取速度で比較すると、0.3~1.0 km/minの低巻取速度域においてLPP-M-100はLPP-M-85より高い値を示した。次に、WAXD像から得られる(110)反射の子午線方向0~90°の回折強度分布を解析し、c軸、a\*軸配向成分の回折ピークの面積分率を算出した。Figure 4-17に、巻取繊維の巻取速度に対するc軸、a\*軸配向結晶の配向分率変化を示した。LPP-M-100は巻取速度の増加に伴い、c軸配向分率が増加し、a\*軸配向分率が減少する傾向を示したが、LPP-M-85は巻取速度に因らず、ほぼ一定の配向分率を示した。また同じ巻取速度で比較すると、LPP-M-85はLPP-M-100に比べa\*軸配向結晶の分率が低いことが分かった。

Figure 4-18に巻取速度に対する複屈折変化を示した。複屈折は巻取速度0.3~2.0 km/minの間で急激に増加し、さらに高速側では飽和傾向を示した。同じ巻取速度で比較すると、LPP-M-85はLPP-M-100に対し同程度もしくは若干高い複屈折を示した。

Figure 4-19に繊維のDSCカーブを示した。LPP-M-100は、40 °C付近にシャープな、50~80 °C付近にブロードな2つの融解ピークを示すことが分かる。一方LPP-M-85は、40 °C付近と160 °C付近にシャープな融解ピークがそれぞれ確認された。融解ピークの温度から、低温側がLPP-M成分、高温側がIPP成分の融解ピークであると考えられる。LPP-M成分の融解ピークに着目すると、LPP-M-100に対しLPP-M-85の融解ピークの面積が大幅に減少していることが分かる。また、LPP-M-85のLPP-M成分とIPP成分の融解ピーク面積を比べると、IPPは15 wt%しか添加していないにもかかわらず、IPP成分の融解ピーク面積が非常に大きいことが分かる。このことから、少量で

も高立体規則性成分を含むことで、高立体規則性成分が優先的に結晶化することが示唆される。

次に、DSCカーブの結果を解析して得た各試料の巻取速度に対する結晶化度変化をFigure 4-20示す。結晶化度の算出には、各繊維の総融解熱量を用いた。結晶化度は、巻取速度の増加に伴い増加する傾向を示した。また、同じ巻取速度で比較すると、LPP-M-85はLPP-M-100に対し高い結晶化度を示すことから、高立体規則性IPP成分添加により繊維の結晶化が促進されたと推測される。また、高立体規則性IPPの結晶化度（IPP-100；2章参照）が45%程度であるのに対し、LPP-M-100、LPP-M-85共には20%以下であることから、用いるPPの低立体規則性化により結晶化度が大幅に低下することが分かる。

この結果から、低立体規則性PPの溶融紡糸において、高立体規則性成分添加により、結晶化度が増加し、繊維の高弾性率化、高強度化につながるということが分かった。また、少量でも高立体規則性成分を含むことで、高立体規則性成分が優先的に結晶化し、高い融点を持つため、熱収縮応力のピーク温度が高温へシフトし、耐熱性の高い繊維が得られることが分かった。一方、高立体規則性成分の添加により、弾性回復率は低下することが分かった。

#### 4-4 結言

本章では、低立体規則性PP（LPP-M）を用いて溶融紡糸を行うことで85%程度の高い弾性回復特性を有する繊維が得られることが分かった。ただし、繊維同士が膠着しやすく成形性に課題のある状態であった。LPP-Mの繊維は非常に低結晶性で結晶化速度も遅く、紡糸線で受けた応力が巻取後に緩和する。このため、巻取り後の時間経過に伴い構造変化とそれに伴う物性の変化が起これ、繊維の構造・物性が安定状態になるには24～48時間を有することが分かった。

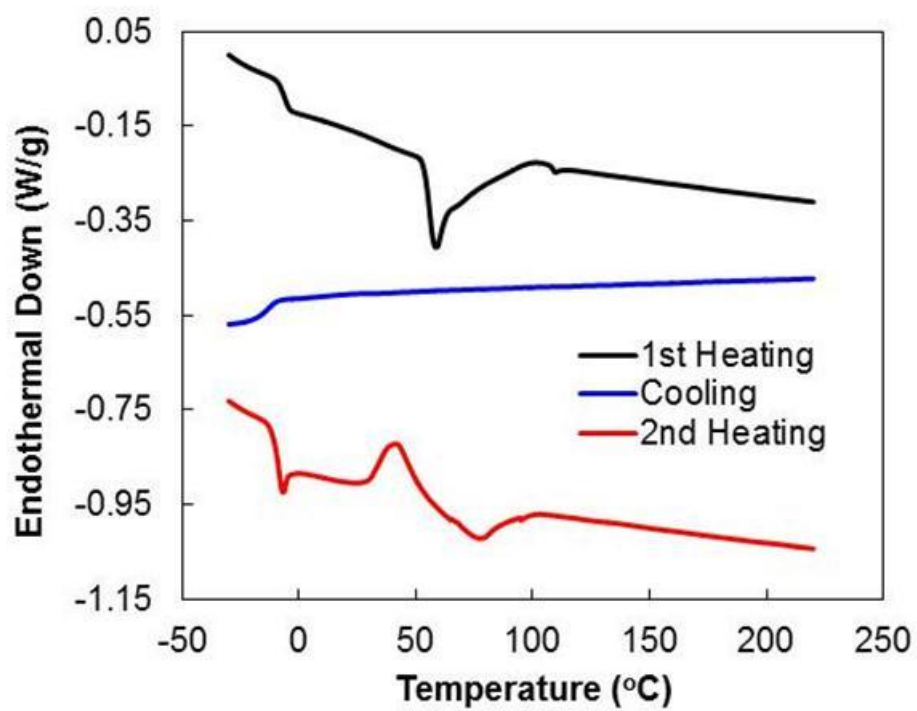
次に、LPP-M繊維の成形性改良を目的とし、高立体規則性成分の少量添加効果を検討した。溶融紡糸実験から、高立体規則性成分の添加により可紡性が向上するという結果が得られた。またLPP-M単独では繊維同士が膠着しやすかったのに対し、高立体規則性成分添加により相互に分離した繊維が得られ、成形性が向上することも確認できた。一方、繊維の構造・物性について検討すると、高立体規則性成分添加により結晶化度が増加し、繊維の高弾性率化、高強度化につながるということが分かった。また、高立体規則性成分が優先的に結晶化し、繊維は高い融点成分を持つため、熱収縮応力のピーク温度が高温へシフトし、耐熱性の高い繊維が得られることが分かった。しかし、高立体規則性成分の添加により、弾性回復率は10%程度低下することが分かった。

以上の結果から、低立体規則性PPの弾性繊維の溶融紡糸において、高立体規則性成分添加は紡糸性や耐熱性の観点から非常に有効であるが、弾性回復率が低下してしまうという課題が残った。これらの物性バランスを改良するためには、最適な高立体規則性成分の添加量や繊維構造の設計が必要であることが示唆された。

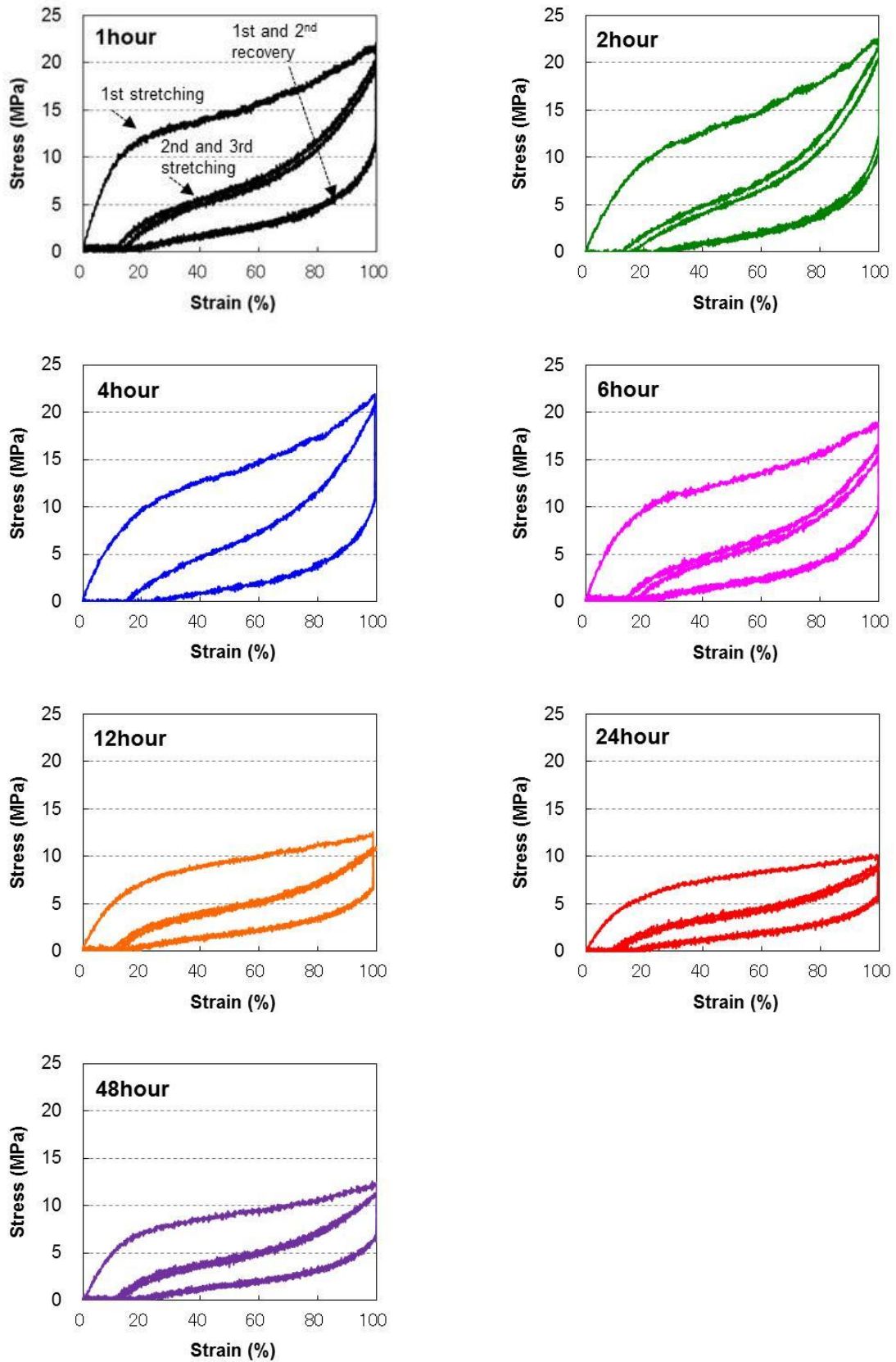
[参考文献]

- 1) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Annunziata Di Capua, Luigi Resconi, Simona Guidotti, Isabella Camurati, Ilya E. Nifant'ev, and Ilya P. Laishevstev *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 17040-17049 (2004)
- 2) Claudio De Rosa and Finizia Auriemma. *Polym. Chem.*, 2, 2155-2168 (2011)
- 3) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Giordano De Lucia, Luigi Resconi, *Polymer*, 46 9461-9475 (2005)
- 4) Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Claudio De Rosa, and Carmine Invigorito, *Macromolecule*, 44, 6026-6038 (2011)
- 5) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Luigi Resconi, and Isabella Camurati, *Chem. Mater.*, 19, 5122-5130 (2007)
- 6) C. H. Stephens, B. C. Poon, P. Ansems, S. P. Chum, A. Hiltner and E. Baer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 1651-1658 (2006)
- 7) P. Steve Chum and Kurt W. Swogger. *Prog. Polym. Sci.*, 33, 797-819 (2008)
- 8) H. P. Wang, D. U. Khariwala, W. Cheung, S. P. Chum, A. Hiltner, and E. Baer. *Macromolecule*, 40, 2852-2862 (2007)
- 9) B. C. Poon, P. Dias, P. Ansems, S. P. Chum, A. Hiltner, E. Baer, *J. App. Polym. Sci.*, 104, 489-499 (2007)
- 10) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Luigi Resconi and Isabella Camurati. *Macromolecules*, 40, 6600-6616 (2007)
- 11) K. Jeon, Y. L. Chiari, and R. G. Alamo. *Macromolecules*, 41, 95-108 (2008)
- 12) Li-Zhi Liu, Benjamin S. Hsiao, Bruce X. Fu, Shaofeng Ran, Shigeyuki Toki, Benjamin Chu, Andy H. Tsou, and Pawan K. Agarwal *Macromolecules*, 36, 1920-1929 (2003)
- 13) Shigeyuki Toki, Igors Sics, Chris Burger, Dufei Fang, Lizhi Liu, Benjamin S. Hsiao, Sudhin Datta, and Andy H. Tsou. *Macromolecules*, 39, 3588-3597 (2006)
- 14) Fanny Deplace, Zhigang Wang, Nathaniel A. Lynd, Atsushi Hotta, Jeffrey M. Rose, Philip D. Hustad, Jun Tian, Hisashi Ohtaki, Geoffrey W. Coates, Fumihiko Shimizu, Kousou Hirokane, Fumiyoshi Yamada, Yong-Woo Shin, Lixia Rong, Jie Zhu, Shigeyuki Toki, Benjamin S. Hsiao, Glenn H. Fredrickson and Edward J. Kramer. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, 48, 1428-1437 (2010)
- 15) S. Bensason, E. V. Stepanov, S. Chum, A. Hiltner, and E. Baer. *Macromolecules*, 30, 2436-2444 (1997)
- 16) Feng Zuo, Yimin Mao, Xiaowei Li, Christian Burger, and Benjamin S. Hsiao, Hongyu Chen and Gary

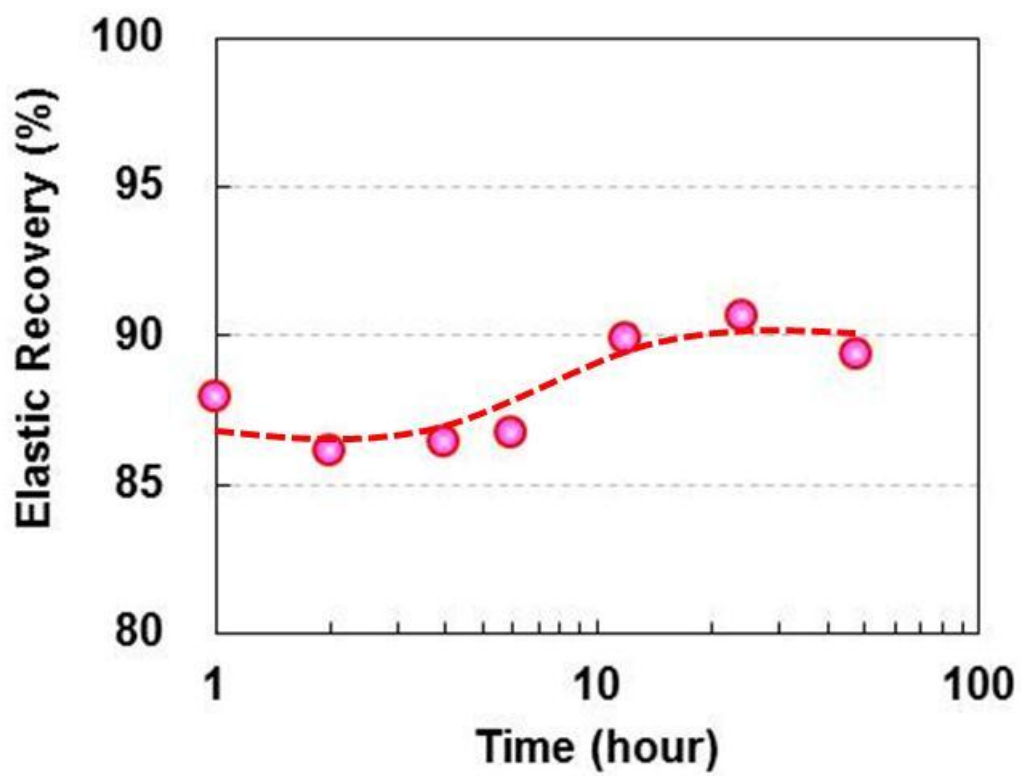
- R. Marchand, *Macromolecules*, 44, 3670-3673 (2011)
- 17) 武部智明：出光技報, 53 (2), 171-178 (2010)
  - 18) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, and Costantino Perretta, *Macromolecules*, 37, 6843-6855 (2004)
  - 19) Willy Wiyatno, John A. Pople, Alice P. Gast, Robert M. Waymouth, Gerald G. Fuller, *Macromolecules*, 35, 8488-8497 (2002)
  - 20) Claudio De Rosa, Maria Carla Gargiulo, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Abbas Razavi, *Macromolecules*, 35, 9083-9095 (2002)
  - 21) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, *Macromolecules*, 36, 7607-7617 (2003)
  - 22) Liberata Guadagno, Concetta D’Aniello, Carlo Naddeo, Vittoria Vittoria, Stefano Valdo Meille, *Macromolecules*, 35, 3921-3927 (2002)
  - 23) Liberata Guadagno, Concetta D’Aniello, Carlo Naddeo, Vittoria Vittoria, Stefano Valdo Meille, *Macromolecules*, 37, 5977-5984 (2004)
  - 24) Xiuqin Zhang, Ying Zhao, Zhigang Wang, Chunxiao Zheng, Xia Dong, Zhiqiang Su, Peiyu Sun, Dujin Wang, Charles C. Han, Duanfu Xu, *Polymer*, 46, 5956–5965, (2005)
  - 25) Roger A. Phillips, Robert L. Jones, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1912–1920 (1999)
  - 26) Dongman Choi and James L. White, *Polymer Eng. Sci.*, 44, 210-222 (2004)
  - 27) Yutaka Koike and Miko Cakmak, *J. Macromol. Sci.: Part B Phys.*, 45, 13–37, 2006
  - 28) SHI Xiuqin, 博士論文
  - 29) J. Brandrup & E.H. Immergut, *Polymer Handbook (2nd Ed.)*, John Wiley & Sons, New York (1975), V-24.
  - 30) 鞠谷雄士, 伊藤浩志：プラスチック成型品の高次構造解析入門 (社)プラスチック成形加工学会編), p. 84-86 (2006), 日刊工業新聞社
  - 31) 藤山光美, 脇野哲夫：成形加工, 1 (4), 388-397 (1989)



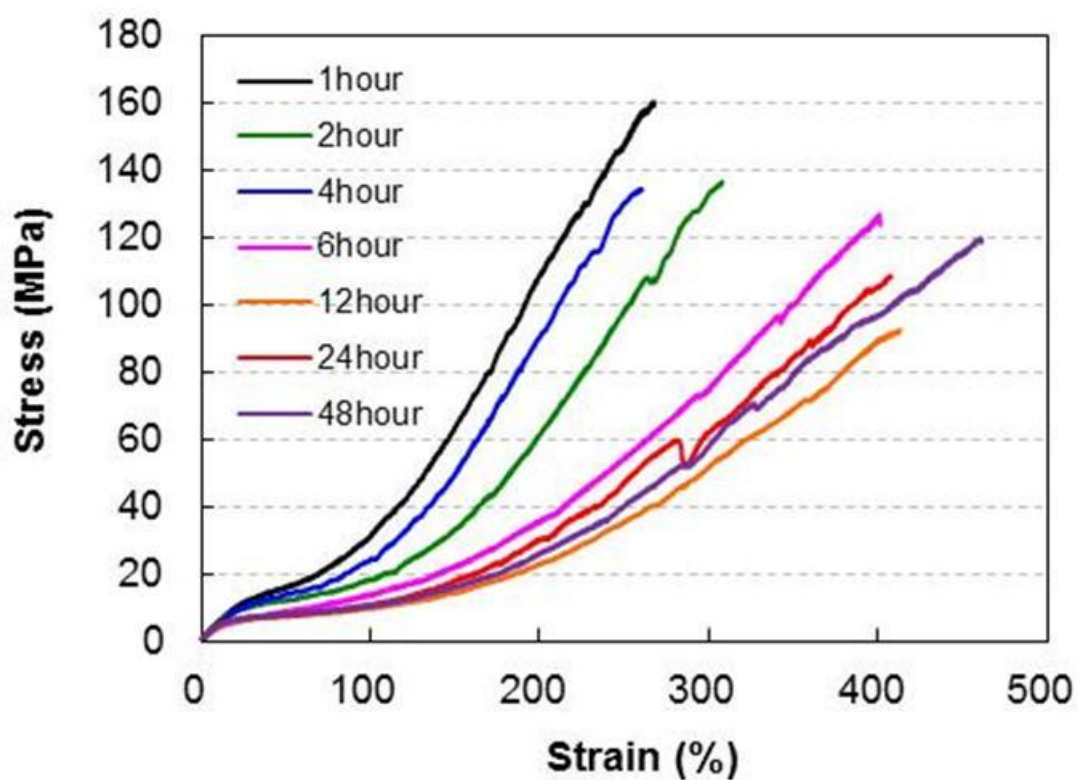
**Figure 4-1** DSC profile of pellet of low-tacticity polypropylene (LPP).



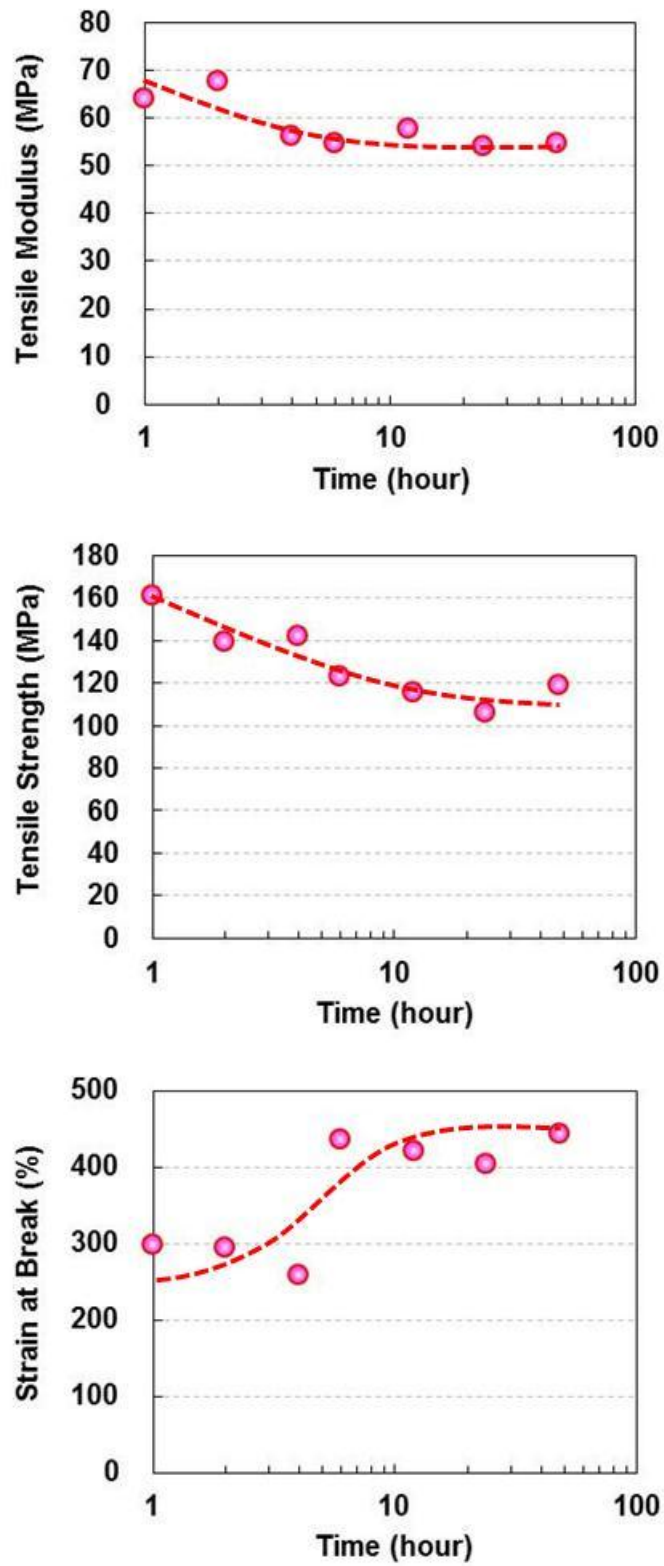
**Figure 4-2** Hysteresis curves of as-spun fibers of low-tacticity PP prepared at each elapsed time since wound.



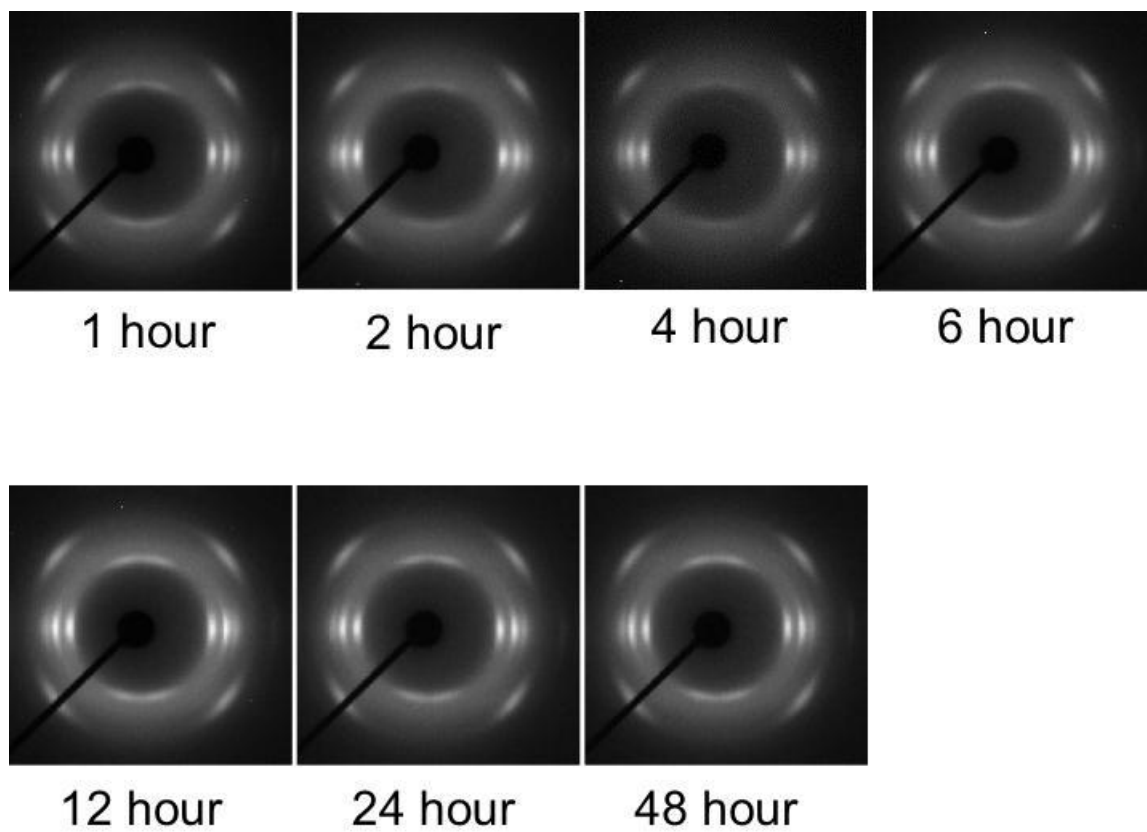
**Figure 4-3** Time variation of elastic recovery of as-spun fibers of low-tacticity PP.



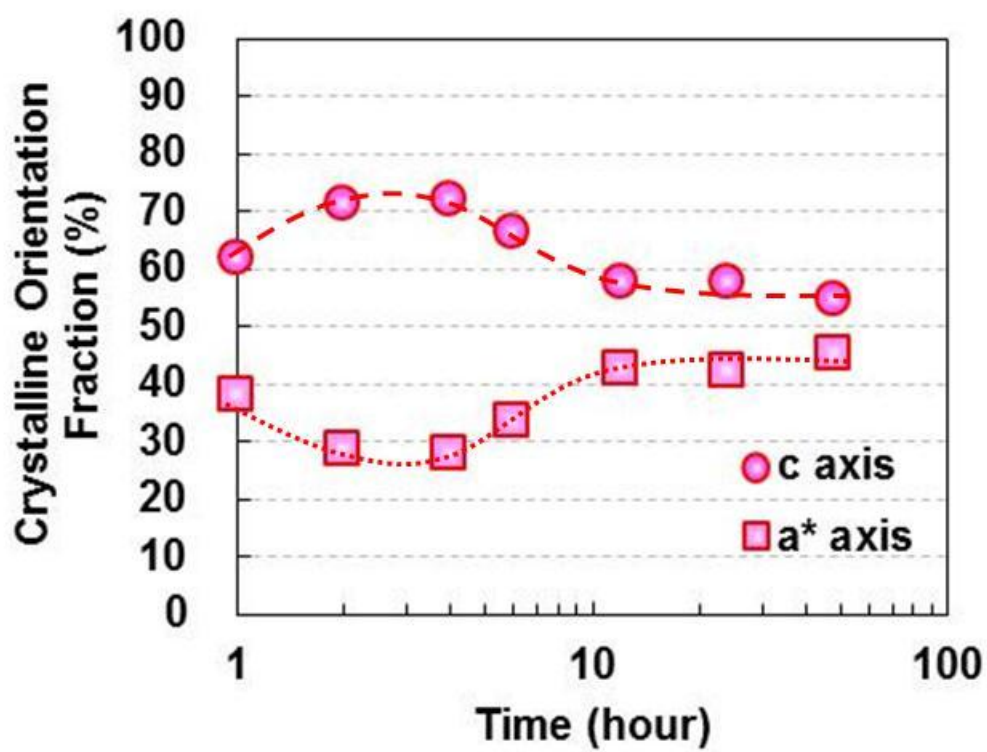
**Figure 4-4** Stress-strain curves of as-spun fibers of low-tacticity PP prepared at each elapsed time since winded.



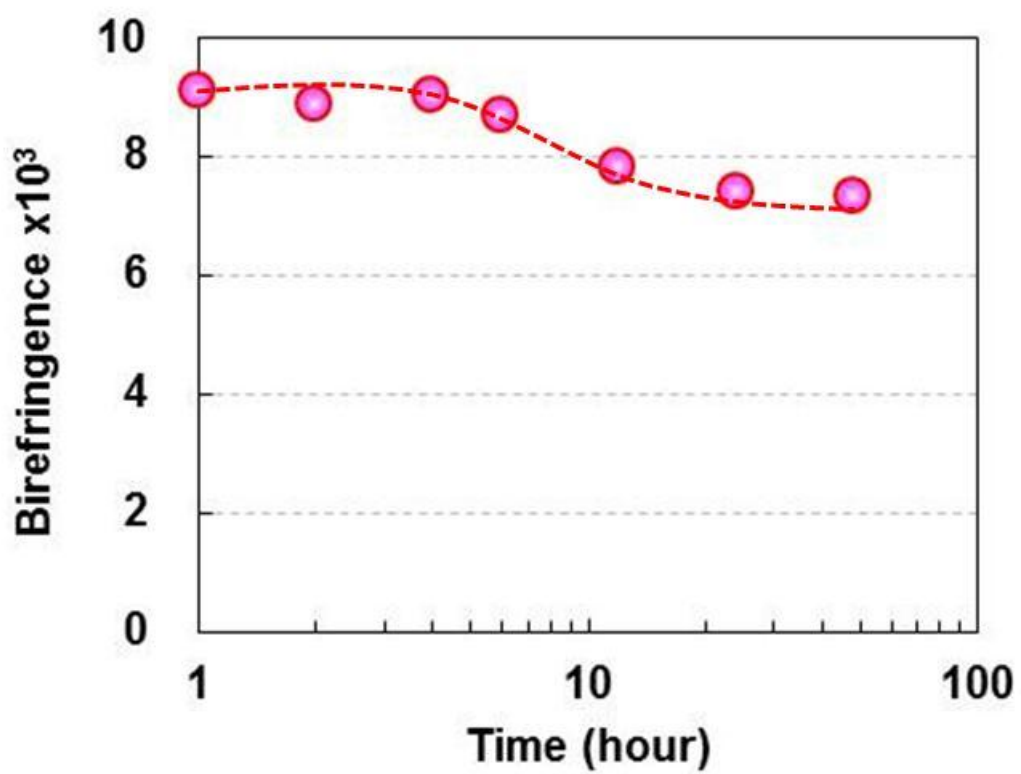
**Figure 4-5** Time variation of initial tensile modulus, tensile strength and strain at break of as-spun fibers of low-tacticity PP.



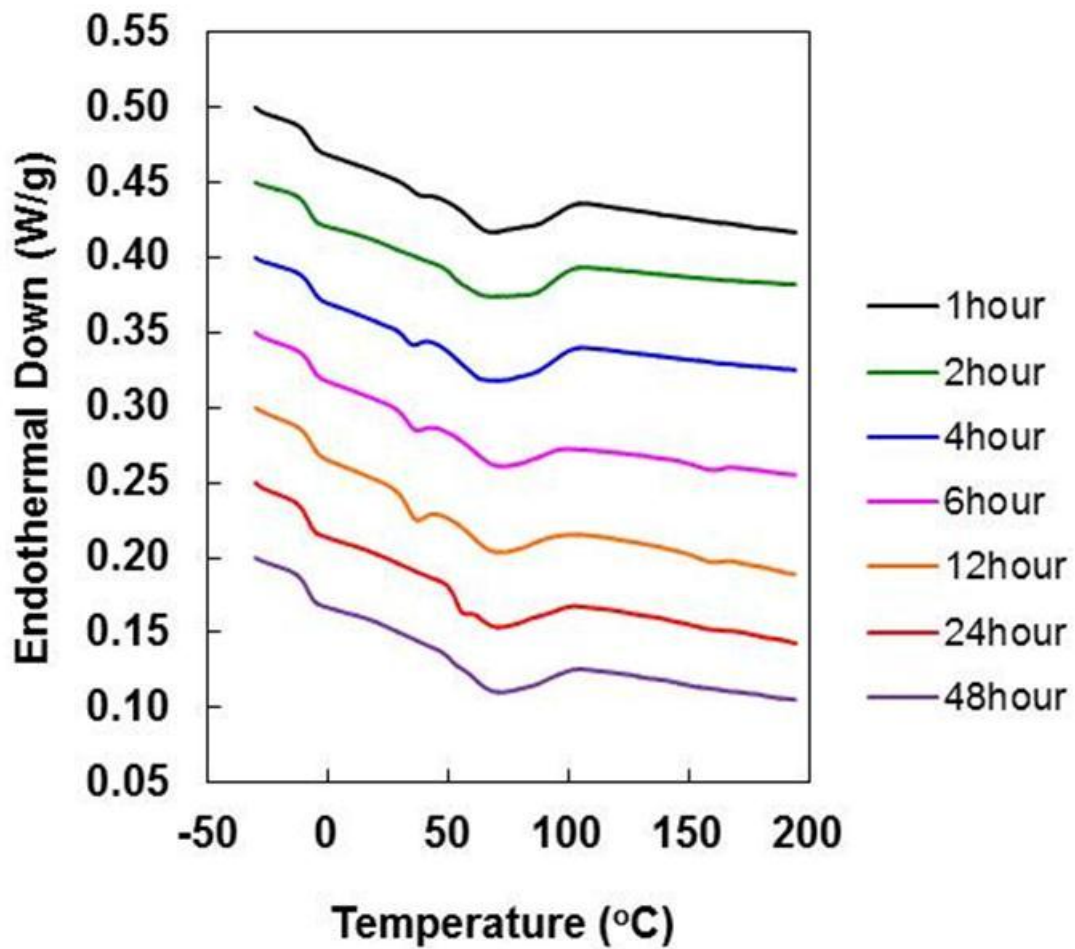
**Figure 4-6** WAXD images of as-spun fibers of low-tacticity PP prepared at each elapsed time since wound.



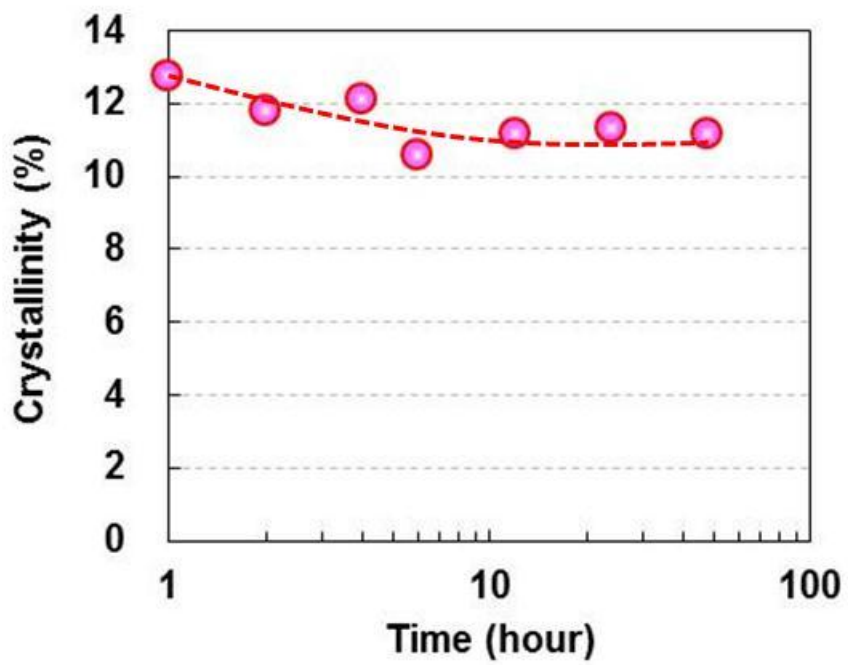
**Figure 4-7** Time variation of c axis and a\* axis crystalline orientation fraction of as-spun fibers of low-tacticity PP.



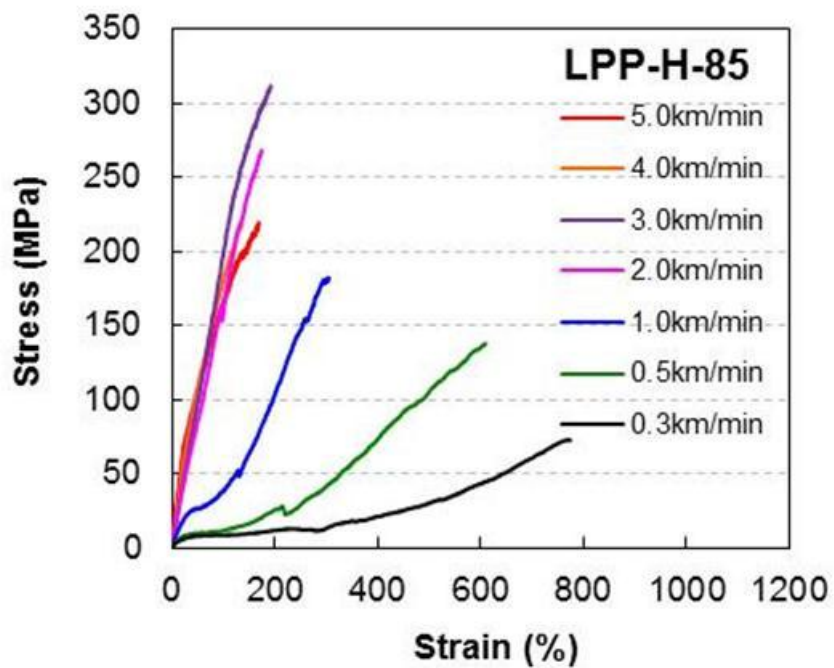
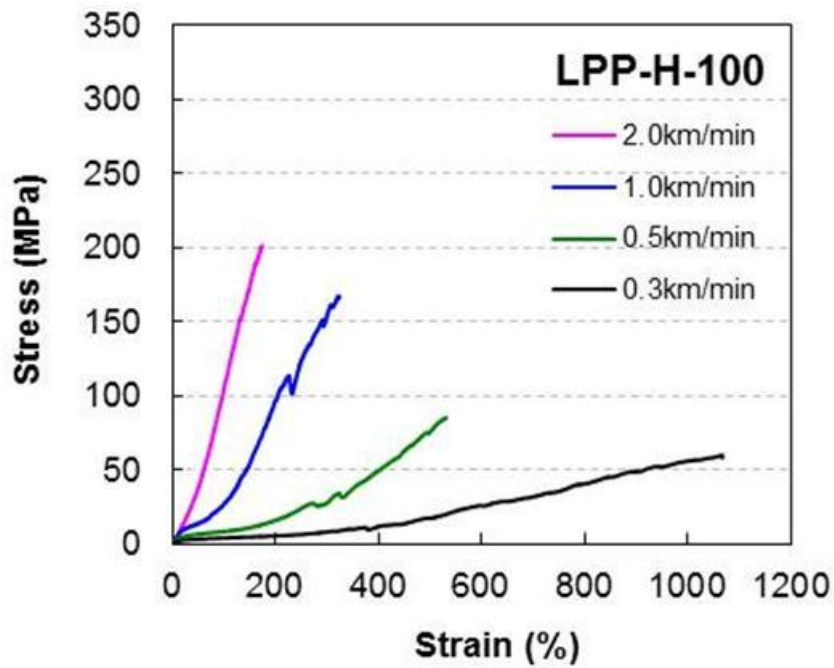
**Figure 4-8** Time variation of birefringence of as-spun fibers of low-tacticity PP.



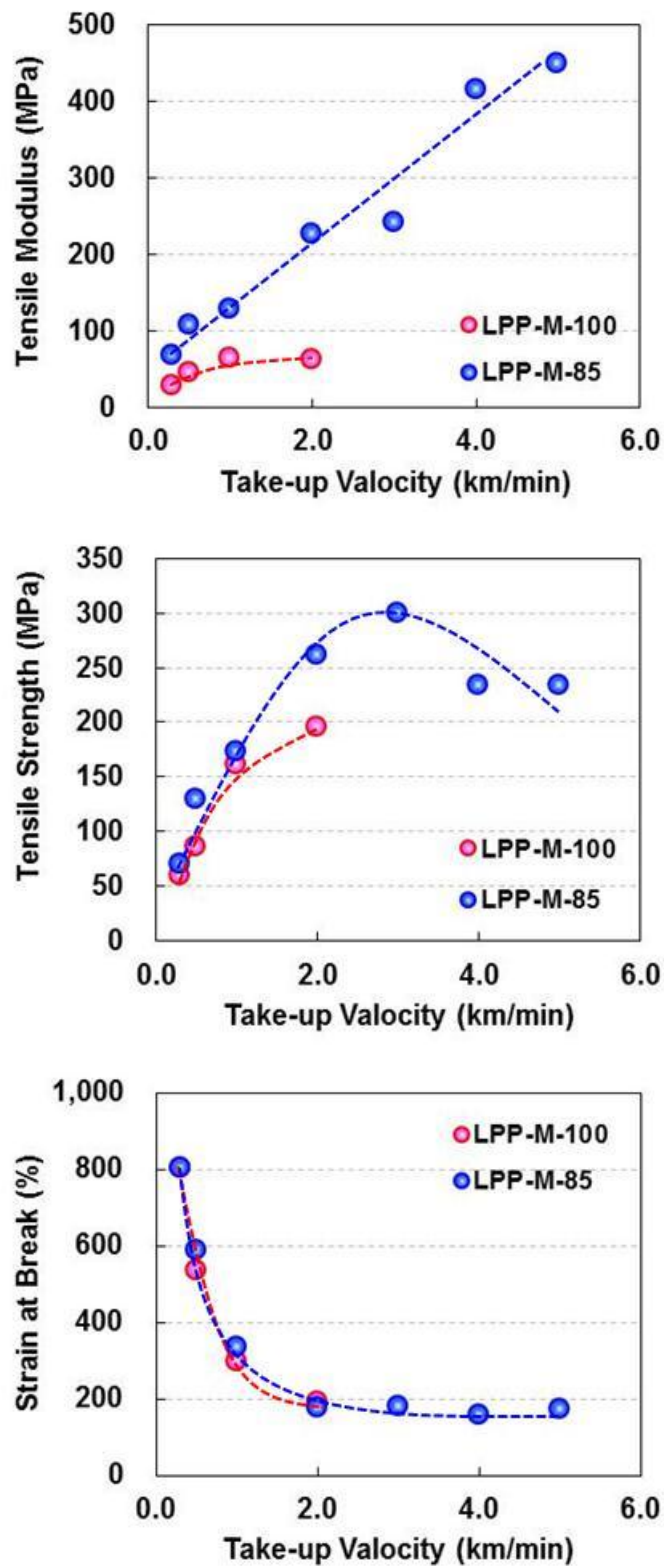
**Figure 4-9** DSC curves of as-spun fibers of low-tacticity PP prepared at each elapsed time since wound.



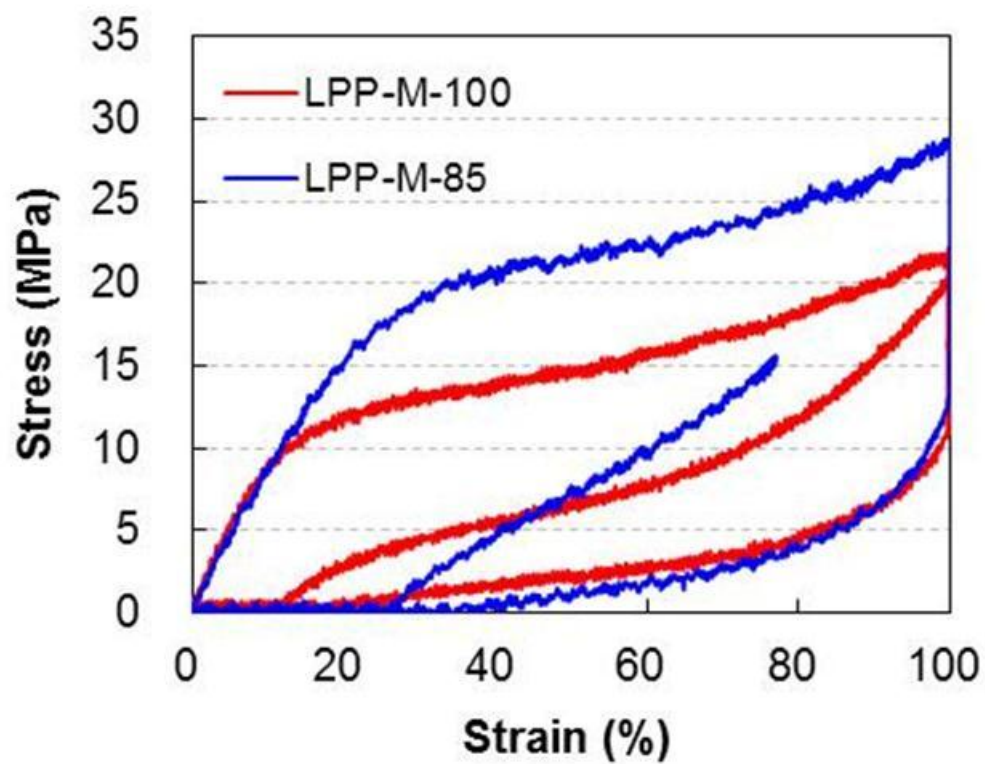
**Figure 4-10** Time variation of crystallinity of as-spun fibers of low-tacticity PP.



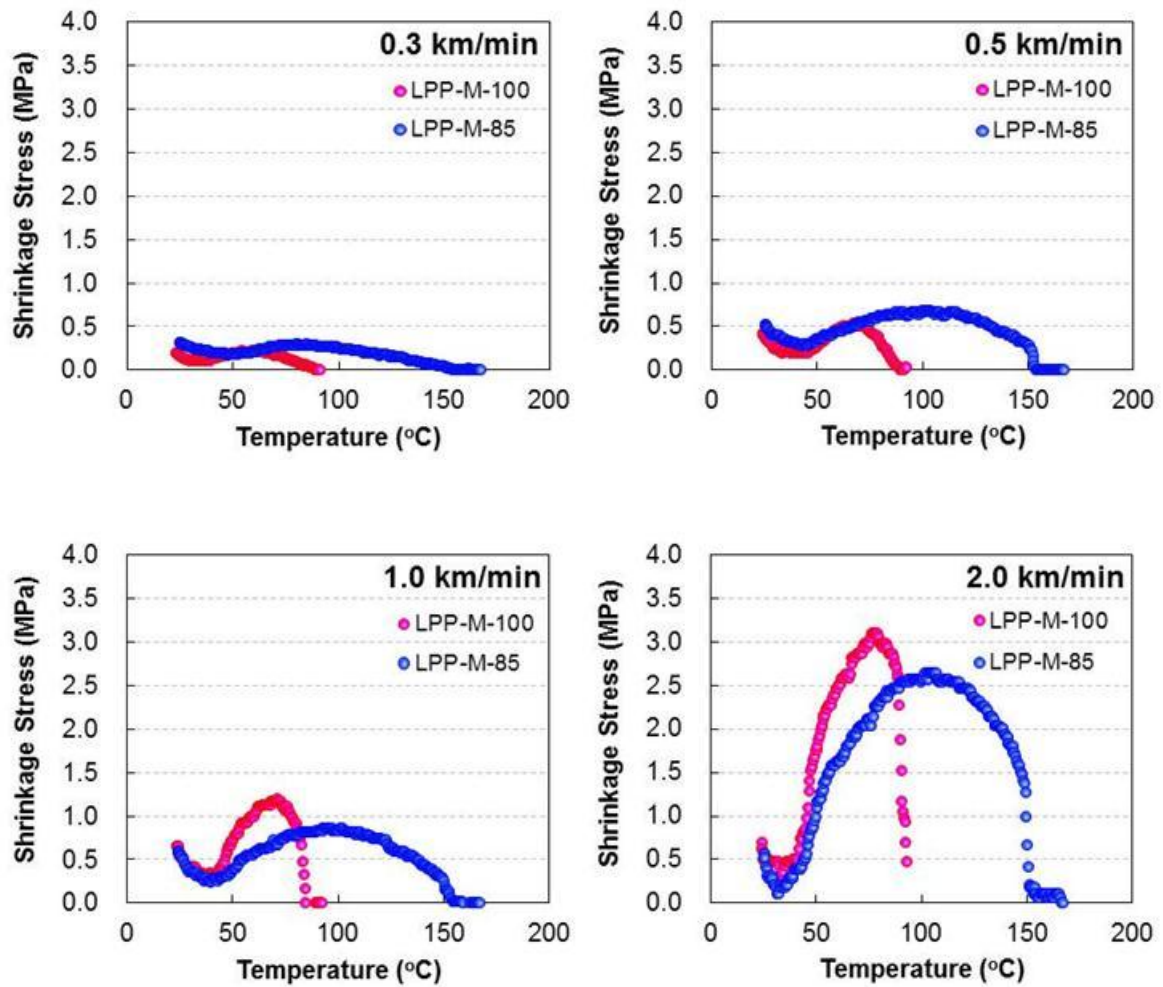
**Figure 4-11** Stress-strain curves of various take up velocities for low-tacticity PP and PP blend containing 15 wt% of high-tacticity component.



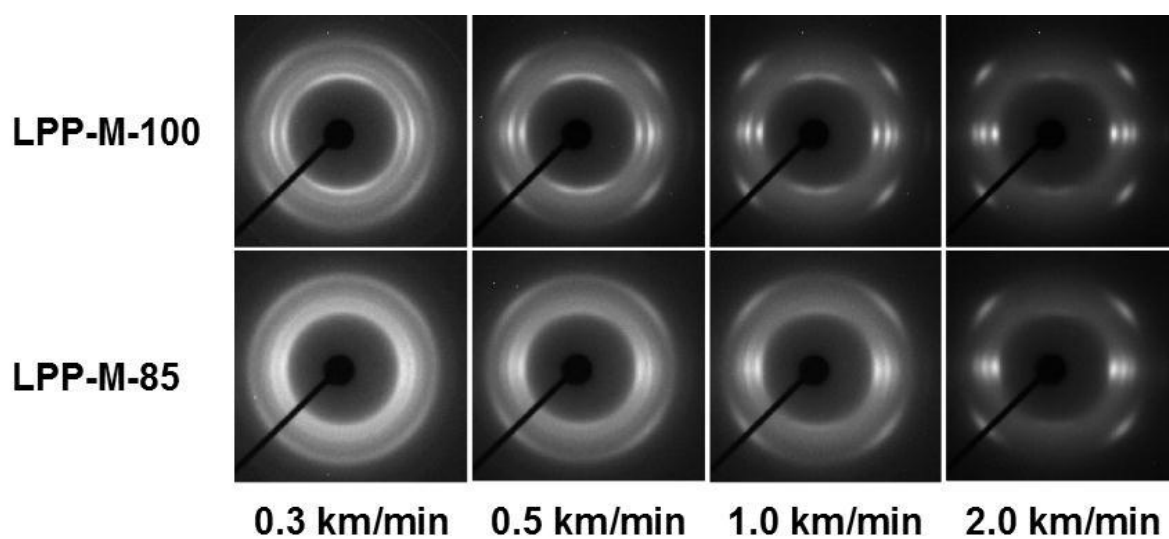
**Figure 4-12** Dependences of tensile modulus, tensile strength and strain at break of as-spun fibers on take-up velocity for low-tacticity PP and PP blend containing high-tacticity component.



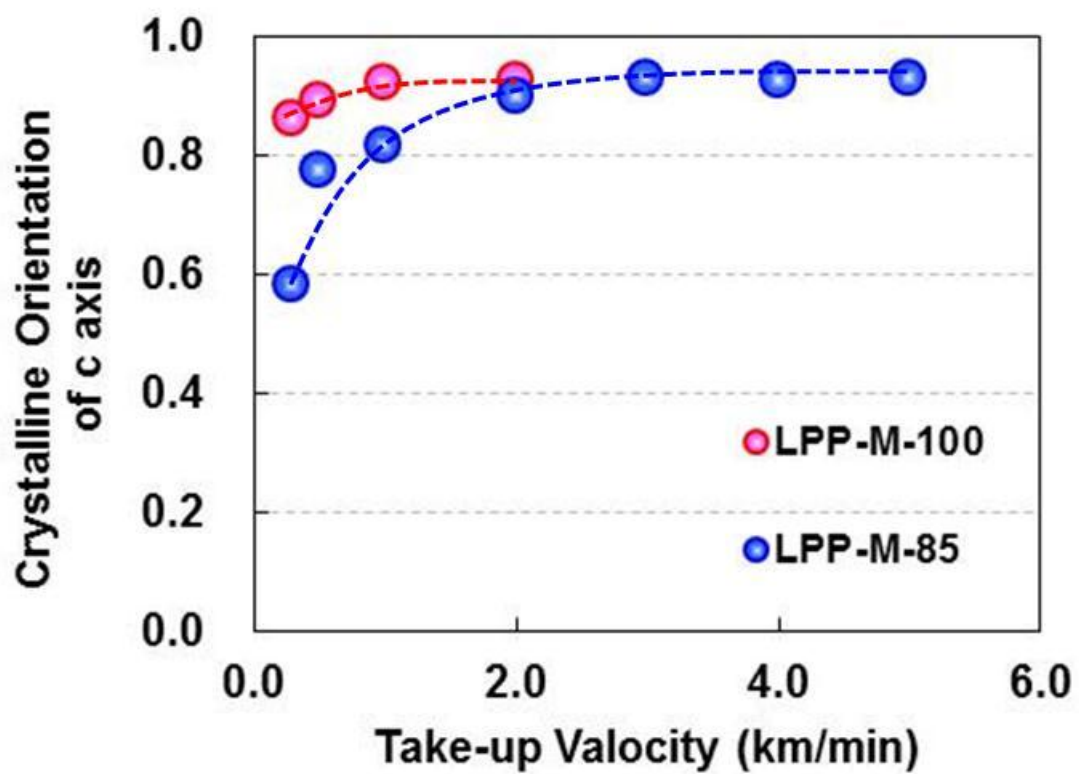
**Figure 4-13** Hysteresis curves at take-up velocity of 1 km/min for low-tacticity PP and PP blend containing 15 wt% of high-tacticity component.



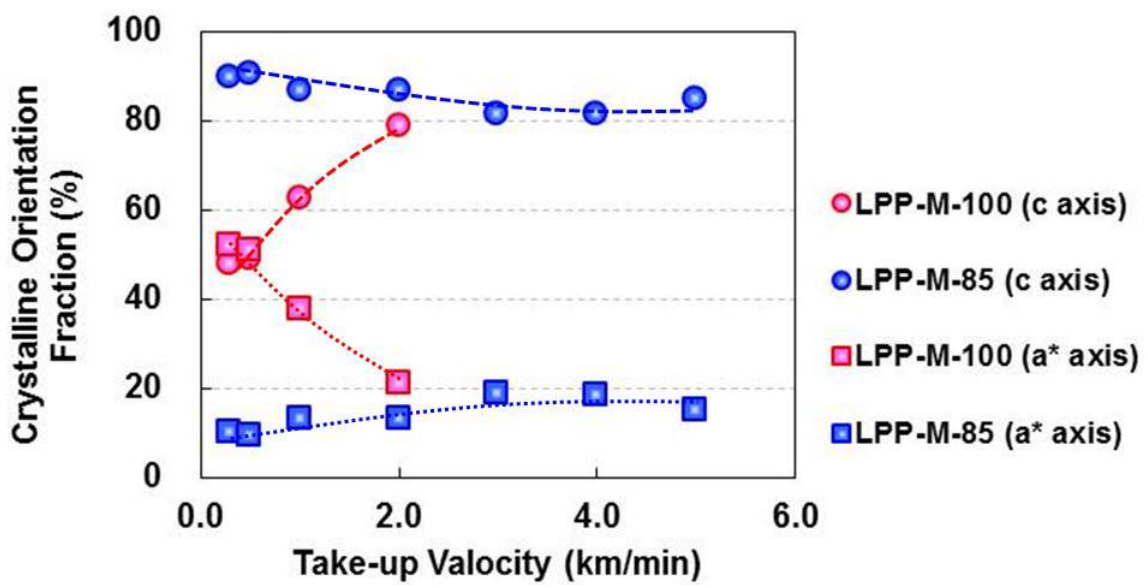
**Figure 4-14** Heat shrinkage stress profiles of as-spun fibers of low-tacticity PP and PP blend containing high-tacticity component.



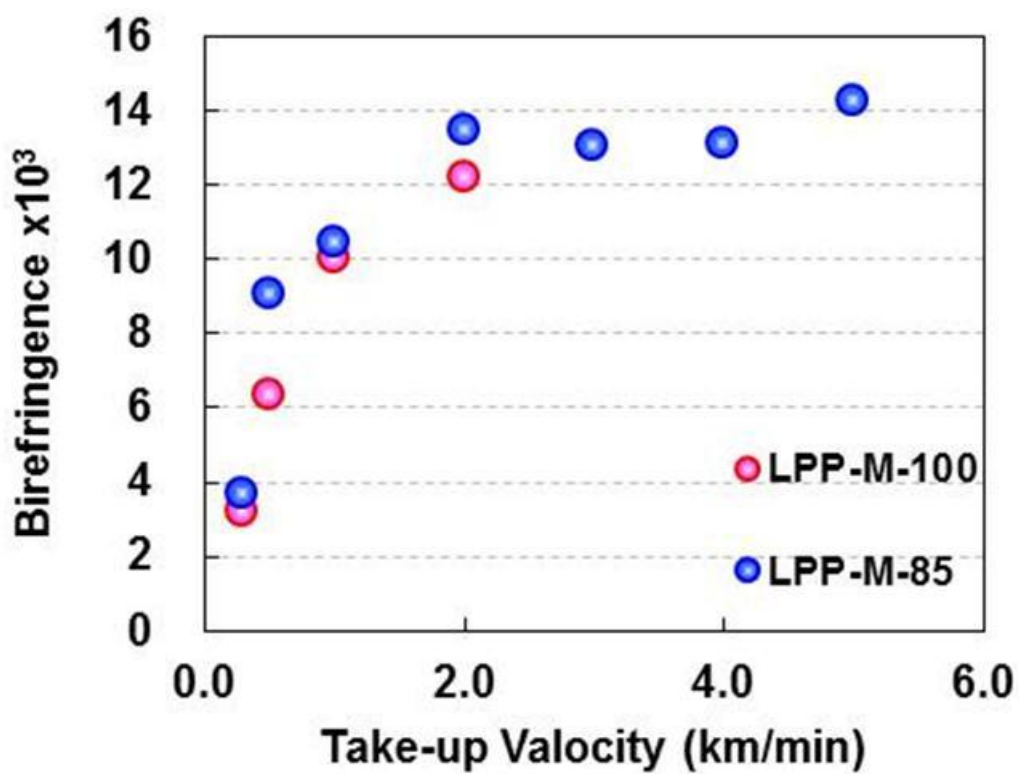
**Figure 4-15** WAXD patterns of various take up velocities for low-tacticity PP and PP blend containing 15 wt% of high-tacticity component.



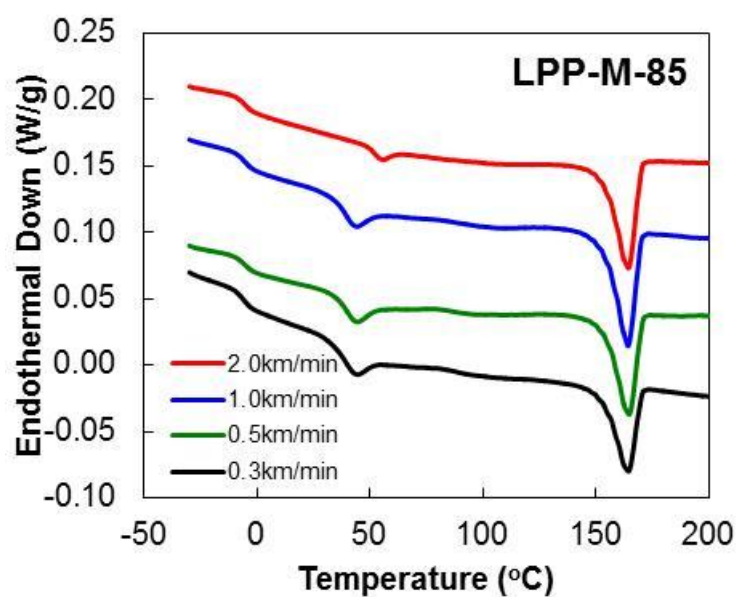
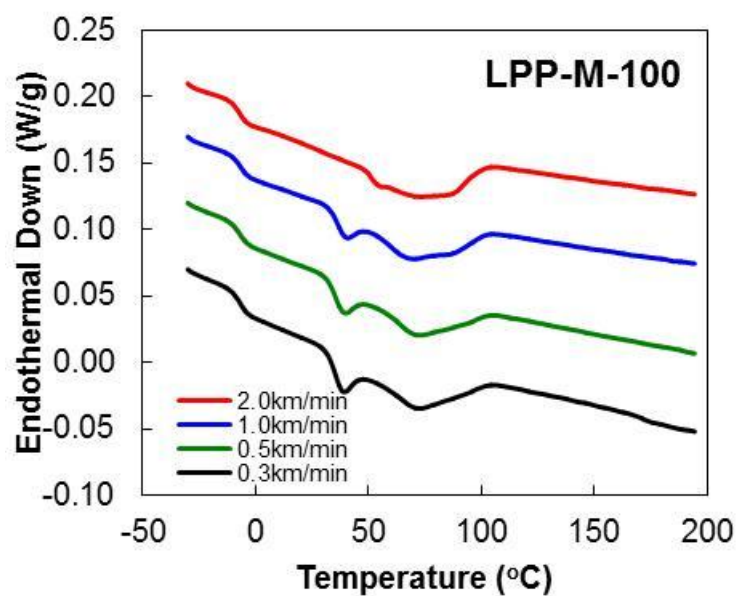
**Figure 4-16** Dependences of crystalline orientation of c axis of as-spun fibers on take-up velocity for low-tacticity PP and PP blend containing high-tacticity component.



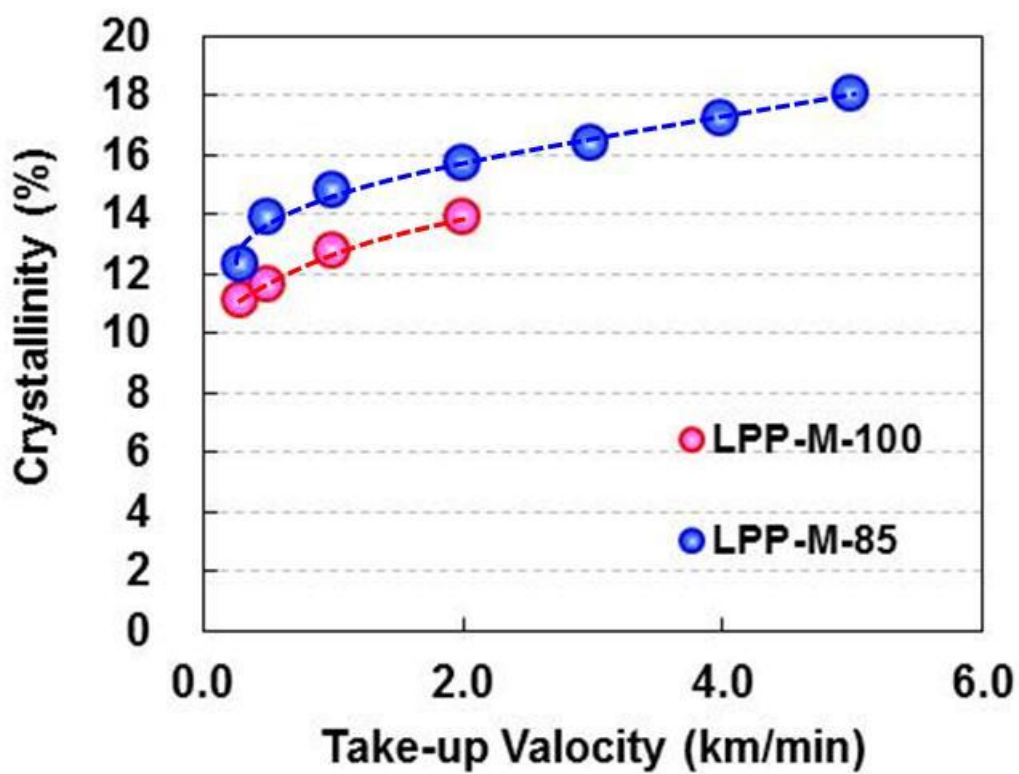
**Figure 4-17** Dependences of crystalline orientation fraction of c axis and a\* axis of as-spun fibers on take-up velocity for low-tacticity PP and PP blend containing high-tacticity component.



**Figure 4-18** Dependences of birefringence of as-spun fibers on take-up velocity for low-tacticity PP and PP blend containing high-tacticity component.



**Figure 4-19** DSC curves of various take up velocities for low-tacticity PP and PP blend containing 15 wt% of high-tacticity component.



**Figure 4-20** Dependences of crystallinity of as-spun fibers on take-up velocity for low-tacticity PP and PP blend containing high-tacticity component.

## 第 5 章 低立体規則性ポリプロピレン弾性繊維の繊維構造・物性に及ぼす芯鞘型複合紡糸の効果

### — 高立体規則性成分を一定量添加した鞘成分の分率の効果 —

#### 5-1 緒言

メタロセン触媒を用いて製造することにより、分子量分布、組成分布が均一に制御された低立体規則性ポリプロピレンは、その低結晶性から高いエラストマー特性を示す<sup>1)~6)</sup>。更に一般的な高立体規則性ポリプロピレンとも高い相溶性を示すため、2種の異なる立体規則性成分をブレンドすることにより、その組成に応じて様々な物性を発現する<sup>7)</sup>。

このような特徴を活かし、第4章では低立体規則性ポリプロピレン (LPP) を用いた熔融紡糸を行うことで、85 %程度の高い弾性回復特性を有した弾性繊維が得られる事を見出した。しかし、LPP繊維は結晶化度が低く、結晶化速度も遅いため、LPP単一成分では紡糸後の巻取り繊維が膠着しやすいなどの課題もあった。そこで、LPPの結晶化促進材として高立体規則性成分 (IPP) を添加したLPP/IPPブレンドの熔融紡糸検討を行った。IPPを15 wt%添加し結晶化を促進することで、巻取り後の繊維の膠着は抑制され、耐熱性も向上したが、弾性回復率が77 %まで低下することが分かった。

そこで本章では、LPP繊維を芯鞘型複合繊維構造とし、その鞘成分にのみIPPを添加することで、LPPによる高い弾性回復特性を維持したまま、繊維の表層のみ結晶化を促進させ、成形性と弾性回復特性のバランスに優れる繊維の製造を目的とした。ここでは、鞘成分に添加するIPP量を10 wt%と一定にし、鞘成分の厚みを調整することにより、その繊維組成が物性や高次構造に及ぼす影響につき検討を行った。

第4章のLPP繊維の構造・物性の経時変化の検討結果から、本章での検討実験を行うにあたり、ボビンから切り離した繊維サンプルを室温で1週間状態安定させた後、構造・物性評価を実施した。

#### 5-2 実験

##### 5-2-1 試料

本章では、低立体規則性ポリプロピレン (LPP) を基準試料とし、更に LPP の結晶化促進材として、高立体規則性ポリプロピレン (IPP : Y6005GM, (株) プライムポリマー) を用いた。使用した樹脂の重量平均分子量 (Mw), 多分散度 (Mw/Mn), 熔融粘度 (MFR), および融点 (Tm) を Table 5-1 に示した。LPP と IPP は同程度の分子量, 熔融粘度であるが、一方、IPP の融点が 165 °C であるのに対し、LPP は 70 °C と低い値を示しており、IPP に比べ非常に立体規則性が低いことが分かる。

**Table 5-1** Typical properties of LPP and IPP

Sample Code	Mw	Mw / Mn	MFR (g/10min)	Tm (°C)
LPP	$1.2 \times 10^5$	2.0	60	70
IPP	$1.5 \times 10^5$	3.7	60	165

### 5-2-2 芯鞘型複合繊維の熔融紡糸

熔融紡糸による芯鞘型複合繊維の作製には、単軸スクリープ押出機とギアポンプからなる押出系を2つ有する押出装置に、ノズル孔径0.5 mm、ノズル数8の口金を装着し、吐出温度220 °C、単孔吐出量1.0 g/minで材料を吐出させた。吐出した糸は、口金面の下方3.5 m の位置に設置した高速巻取装置により、紡糸速度2 km/minで巻き取った。巻取速度は、一般的なスパンボンド不織布成形における標準的な紡糸速度とした。

本実験では、芯成分にはLPPのみを、鞘成分にはLPP/IPPブレンドを用いた。鞘成分のIPP添加量を10 wt%とし、芯/鞘比率を90 wt%/10 wt%～50 wt%/50 wt%の範囲で調整した。従って、繊維全体におけるIPP含量は1～5 wt%となる。Table 5-2に芯/鞘比率と繊維全体の対するIPP含量を示した。

**Table 5-2** Sheath/core component and overall IPP content of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers

Sheath layer composition (wt%)	Sheath IPP content (wt%)	Overall IPP content (wt%)
0	0	0
10	10	1
20	10	2
30	10	3
40	10	4
50	10	5

紡糸線上における繊維は、弾性率が比較的強く伸長回復性を有しているため、紡糸張力により弾性変形されている。従って、繊維はボビンに巻き付けた直後に切断すると、紡糸線上で受けた弾性歪みが回復することにより収縮変形が起こる。そこで、ボビンの外周 ( $L$ ) とボビンから切り離した後の繊維長 ( $R$ ) から、式(5-1)を用いて繊維の収縮率を算出した。

$$\text{Contraction Ratio (\%)} = \frac{L - R}{L} \times 100 \quad (5-1)$$

### 5-2-3 繊維断面観察

繊維の断面構造を確認するため、少量のカーボンブラックを含む LPP マスターバッチを用いて鞣成分を着色した繊維を作製した。透過型電子顕微鏡 (JEOL, TEM JEM-2100) を用いて、繊維の断面観察を行った。

### 5-2-4 弾性回復率測定

引張試験機 (SHIMADZU Corporation, Autograph AG-I) を用いて繊維の弾性回復率を測定した。測定は単繊維について行い、試料長 ( $L_0$ ) は 50 mm, 伸縮速度は 150 mm/min とした。初めに繊維をひずみ 100% まで伸長し、次に初期の試料長まで戻した。この時、最初の伸長変形による永久ひずみにより、応力はゼロとなった。最後に、再び繊維を伸長し、応力の立ち上がり位置 ( $L$ ) を測定した。初期の試料長  $L_0$  と測定により得られた  $L$  から、式(5-2)を用いて弾性回復率を測定した。

$$\text{Elastic Recovery (\%)} = \left(1 - \frac{L}{L_0}\right) \times 100 \quad (5-2)$$

### 5-2-5 引張試験

引張試験機 (SHIMADZU Corporation, Autograph AG-I) を用いて繊維の応力-ひずみ (S-S) 曲線の測定を行った。測定は単繊維について行い、試料長は 50 mm, 引張速度は 150 mm/min とした。少なくとも 10本の試料の測定結果を平均して初期弾性率, 破断強度, 破断ひずみを得た。

### 5-2-6 広角 X 線回折 (WAXD) 測定

X線発生装置 (Rigaku社製 RMT-18HFVE) および CCD (Rigaku Denki, RTM-18HFVE, CCD MERCURY) を用い、平行に引き揃えた繊維束の広角 X 線回折 (WAXD) 像を撮影した。X線の出力は、電圧 45 kV, 電流 60 mA とし、照射時間 10秒で 5回積算して回折像を得た。

### 5-2-7 複屈折測定

偏光顕微鏡 (OLYMPUS社製 BH-2) とベレックコンペンセータを用いて繊維直径とレタレーションの測定を行い、繊維の複屈折を算出した。ここで、測定は繊維の中心について行ったことから、得られる繊維全体の複屈折は、繊維の直径方向に沿った鞣成分と芯成分の平均値となる。従って、芯と鞣の両成分の重量分率に基づいて平均化した複屈折値に対して、芯成分が僅かに強調された値になることが示唆される。

### 5-2-8 示差走査熱量計 (DSC) 測定

各繊維試料の熱物性を DSC 装置 (PERKIN ELMER 社製 DSC 8500) を用いて測定した。窒素ガス雰囲気下で昇温速度 10 °C/min で -40~230 °C まで昇温した。測定により得られた DSC 曲線を用

い、結晶融解ピークから式(5-3), 式(5-4)を用いて IPP, LPP 成分それぞれの結晶化度 ( $X_{c-IPP}$ ,  $X_{c-LPP}$ ) を算出した。ここで  $\Delta H_{IPP}$ ,  $\Delta H_{LPP}$ ,  $W_{IPP}$ ,  $W_{LPP}$  は IPP, LPP 成分それぞれの融解熱量と重量分率を示す。また、 $\Delta H^*$  は PP の完全結晶の結晶融解熱量を示し、209 J/g とした<sup>8)</sup>。

$$X_{c-IPP}(\%) = \frac{\Delta H_{IPP}}{\Delta H^*} \times \frac{1}{W_{IPP}} \times 100 \quad (5-3)$$

$$X_{c-LPP}(\%) = \frac{\Delta H_{LPP}}{\Delta H^*} \times \frac{1}{W_{LPP}} \times 100 \quad (5-4)$$

## 5-3 結果と考察

### 5-3-1 溶融紡糸結果と繊維断面構造

Figure 5-1に、IPP含量および鞘成分比率に対する、巻取り繊維をボビンから切り離した際の繊維の収縮率を示した。IPP含量の0~5 wt%までの増大に伴い、紡糸直後の収縮率は15~7%まで連続的に減少した。

次に、Figure 5-2にTEMを用いて観察した繊維の断面写真を示した。各組成の繊維断面写真から、芯成分と鞘成分の間に明瞭な界面が観察され、紡糸線上において複合繊維の芯鞘構造が精密に制御されていることが確認された。

### 5-3-2 繊維の力学物性

Figure 5-3に、弾性回復率測定により得たIPP含量が0 wt%と5 wt%の繊維のヒステリシス曲線を示す。繊維の伸長時における応力-ひずみ曲線の挙動は、1回目と2回目で大きく異なることが確認された。一方、2回目と3回目の伸長時は、類似した応力-ひずみ曲線の挙動を示した。ここで、2回目以降の伸縮変形による弾性回復率の低下は殆ど観察されなかった。1回目の伸長時の応力-ひずみ曲線の挙動に着目すると、IPPを5 wt%添加することにより、応力が大幅に増加し明瞭な降伏挙動を示すことが確認された。

Figure 5-4に、IPP含量および鞘成分比率に対する弾性回復率変化を示した。各組成の繊維とも85%以上の高い弾性回復率を示したが、IPP含量の増加に伴い弾性回復率は僅かに減少する傾向を示した。

Figure 5-5に、IPP含量および鞘成分比率に対する初期弾性率の変化を示した。IPP含量の増加に伴い、初期弾性率が増加する傾向を示した。

ここで、IPP含量に対する初期弾性率変化と紡糸直後の繊維の収縮率変化の関係に注目すると、IPP含量を0~5wt%まで増加させた時、初期弾性率が40 MPaから100 MPa程度まで増加したのに対し、収縮率は16%から7%まで減少したことが分かる。溶融紡糸において、紡糸線上における繊維の弾性変形は、繊維の高弾性率化により抑制される。これらのことから、Figure 5-5の結果は、

収縮率が IPP 含量の増加に伴い減少する傾向と一致すると言える。

一方、IPP 含量の増加に伴う繊維の初期弾性率の増加は、IPP を 10 wt% 添加することにより、鞘成分の初期弾性率が増加したことを意味する。ここで、芯成分の初期弾性率を、IPP 含量 0 wt% の繊維の初期弾性率と同じ 38 MPa であると仮定し、繊維の芯鞘構造を単純な並列モデルとして考えることで、鞘成分の初期弾性率を見積もることが出来る。Figure 5-6 に IPP 含量および鞘成分比率に対する、見積もった鞘成分の初期弾性率変化を示す。IPP 含量の増加に伴い、鞘成分の初期弾性率は 283 MPa から 174 MPa までの低下を示した。この結果から、鞘成分中の IPP 含量が一定であっても、より鞘成分が少ない程、鞘成分が高い弾性率を示すことが示唆された。

次に、IPP 含量および鞘成分比率に対する、繊維の強度と破断ひずみの変化を Figure 5-7, Figure 5-8 にそれぞれ示した。IPP 含量の増加に伴い強度は増加したが、破断ひずみは IPP 含量に因らず 200 % 程度の値を示した。ここで、LPP の無配向フィルムは 900 % 程度の破断ひずみを示すことから<sup>9)</sup>、LPP の繊維の破断ひずみは非常に低いことが分かる。これは、スパンボンド不織布成形を想定した条件で紡糸することにより、繊維の分子配向が著しく促進されたことに起因すると考えられる。この点について更に詳細に検討するため、繊維構造の解析を行い、物性との関係性について議論する。

### 5-3-3 繊維構造

Figure 5-9 に各芯鞘組成の繊維の WAXD 像を示した。繊維組成に因らず類似した WAXD 像が確認され、芯成分・鞘成分共に高配向の  $\alpha$  晶が形成されていることが分かる。このため、芯/鞘比率、IPP 含量の WAXD 像に対する効果が確認できなかった。

一方、芯成分が LPP、鞘成分が IPP で構成された複合繊維の熔融紡糸において、IPP 成分は高配向の  $\alpha$  晶が観察されるのに対し、LPP 成分は殆ど無配向状態の  $\alpha$  晶が観察されることが報告されている<sup>10)</sup>。IPP は LPP に比べ高温で結晶化するため、紡糸線上における鞘成分の固化は芯成分より比較的上流側で完了する。このため、紡糸線上において遅れて結晶化する、もしくは紡糸後に結晶化が起こる芯成分は配向緩和を起し、LPP 成分は無配向の  $\alpha$  晶を形成したと推察される。

Figure 5-9 と過去の検討結果から、本件検討では LPP/IPP ブレンド中に IPP 成分は 10 wt% しか含まれていないため、IPP 成分の結晶化は比較的高温で開始するにもかかわらず、紡糸線での鞘成分の変形は芯成分と大きな差異がなかったと推察できる。このため、芯成分 (LPP) の配向は紡糸線で促進され、高配向の  $\alpha$  晶を形成したと考えられる。

Figure 5-10 に IPP 含量および鞘成分比率に対する、繊維の平均複屈折変化を示した。繊維の複屈折は鞘成分の厚化に伴い増加することが分かった。鞘成分を構成する LPP/IPP ブレンドは、芯成分の LPP に比べ結晶化速度が速いため、紡糸線上での応力集中により、分子鎖配向が促進されたと考えられる。Figure 5-9 で結晶が繊維軸方向に配向していることが確認されたことから、IPP 含量の増加に伴う結晶の高配向化により、繊維の複屈折が増加したと推察される。

測定した繊維の複屈折値  $\Delta n_{Ave}$  は、繊維の中心部の配向度を評価したものであるため、芯成分

の複屈折  $\Delta n_{core}$  と鞘成分の複屈折  $\Delta n_{sheath}$  を用いて式(5-5)のように表すことができる。ここで、 $W_{core}$  は単口吐出量に対する芯成分の吐出量の比率を意味する。

$$\Delta n_{Ave} = \sqrt{W_{core}} \Delta n_{core} + (1 - \sqrt{W_{core}}) \Delta n_{sheath} \quad (5-5)$$

式(5-5)を用い、芯成分の複屈折が、IPP 含量 0 wt% の LPP 繊維の複屈折と同じ値 ( $9.9 \times 10^{-3}$ ) を示すと仮定することで、鞘成分の複屈折を見積もることができる。Figure 5-11 に、IPP 含量および鞘成分比率に対する、概算した鞘成分の複屈折変化を示した。鞘成分の複屈折は、芯成分の複屈折に対し非常に高い値を示し、IPP 含量 1 wt% の条件を除いて、繊維組成に因らず  $15 \times 10^{-3}$  程度の一定値を示すことが分かった。この結果からも、IPP 添加による結晶化度の増加が繊維の複屈折増加に寄与していると考えられる。

Figure 5-12 に繊維の DSC カーブを示した。LPP 成分と IPP 成分の融解ピークは、それぞれ  $50 \sim 80^\circ\text{C}$  と  $165^\circ\text{C}$  付近に確認できる。特に LPP は 2 つの融解ピークを有しており、 $50^\circ\text{C}$  付近に比較的鋭い融解ピークを、 $75^\circ\text{C}$  付近にブロードな融解ピークを示すことが分かる。ここで、LPP の高温側と低温側の融解ピークの関係に注目すると、IPP 含量の増加に伴い、高温側の融解ピークの面積は低温側の融解ピークに対し、相対的に増加する傾向を示した。一方、IPP 含量の増加に伴い、IPP の融解面積も増加した。

Figure 5-13 に、IPP 含量および鞘成分比率に対する、IPP 成分、LPP 成分の融解熱量と、繊維の総融解熱量の変化を示した。IPP 添加量の増加に伴い、IPP 成分の融解熱量は増加傾向を示すもわずかに飽和し、LPP 成分の融解熱量は著しい減少、総融解熱量は減少傾向を示すことが分かる。

ここで、IPP 成分の結晶化度 ( $X_{C-IPP}$ )、LPP 成分の結晶化度 ( $X_{C-LPP}$ ) は IPP 含量に因らず一定であると仮定すると、0~5 wt% までの IPP 含量の変化に対し、IPP、LPP の融解熱量はそれぞれ重量分率に基づいて線形的に 5 % 変化すると考えられる。即ち、IPP 含量が 0~5 wt% まで増加するに伴い、IPP の融解熱量は 5 % 増加し、LPP の融解熱量は 5 % 減少することが予測される。この場合、0~5 wt% までの IPP 含量の変化に対し、IPP の融解熱量の変化は  $0 \text{ J/g}$  から  $\Delta H^* \times X_{C-IPP} \times 0.05$ 、LPP の融解熱量の変化は  $\Delta H^* \times X_{C-LPP}$  から  $\Delta H^* \times X_{C-LPP} \times 0.95$ 、繊維の総融解熱量の変化は  $\Delta H^* \times (X_{C-IPP} \times 0.05 + X_{C-LPP} \times 0.95)$  と表せることになる。

LPP 成分、IPP 成分の融解熱量から式(5-2)、(5-3)を用いて算出した、IPP 含量および鞘成分比率に対する LPP 成分、IPP 成分の結晶化度変化を Figure 5-14、Figure 5-15 にそれぞれ示した。IPP 含量が 0~5 wt% まで増加するに伴い、LPP 成分の結晶化度は 15 % から 12 % まで減少した。この結晶化度の低下率は 20 % であり、重量分率に基づいて予測した低下率 (5%) に比べ、大幅に結晶化度が低下したことが分かる。

一方、IPP の結晶化度は 60 % から 40 % まで減少した。本研究に用いた IPP 繊維の結晶化度は 40 ~ 50 % 程度であることから、鞘成分比率が低い繊維組成において、IPP 成分が高い結晶化度を示していることが分かる。

### 5-3-4 繊維構造形成のメカニズム

これまで述べてきた検討結果から、LPPとLPP/IPPブレンドからなる芯鞘型複合繊維の熔融紡糸における構造形成メカニズムについてまとめる。まず、同一条件下でのLPPとIPPの単一成分における紡糸挙動を比較すると、IPPの方がLPPに比べ結晶性が高いため、固化点が吐出口に近く、鋭い細化挙動を示す。また、IPPを10 wt%含むLPP/IPPブレンドの細化挙動は、LPP単一成分とIPP単一成分の中間的な細化挙動を示す。次に、芯成分をLPP、鞘成分をLPP/IPPブレンドとした芯鞘型複合繊維について考える。過去の検討結果から、単繊維に比べ芯成分であるLPPの分子配向と結晶化度は抑制され、鞘成分であるLPP/IPPブレンドは分子配向、結晶化度共に促進されることが予想される<sup>11), 12)</sup>。しかし本検討のように、鞘成分へのIPP添加量が10 wt%と少量である場合、芯鞘成分間の相互作用は小さくなると考えられる。これは、Figure 5-9に示したWAXD像にて、鞘成分、芯成分共に高配向の $\alpha$ 晶を形成していることが観察されたことから推察できる。但し、鞘成分の分率が著しく小さい場合、細化挙動はほぼ芯成分(LPP)に支配され、従って鞘成分については、複合紡糸における成分間の相互作用に基づく配向促進効果が強く現われると考えられる。

上述の考察は、Figure 5-6, 5-11に示したように、高結晶性成分(IPP)の添加により鞘成分の弾性率と複屈折が芯成分より高い値を示し、特に芯成分の弾性率や複屈折が鞘成分比率の低下に伴い増加する傾向を示した結果とも一致している。

## 5-4 結言

低立体規則性ポリプロピレン(LPP)を用いた芯鞘型複合繊維の熔融紡糸を行った。芯成分にはLPPのみを、鞘成分にはLPP/IPPブレンドを用い、本章では特に、鞘成分のIPP含量を10 wt%とし、芯/鞘比率を90 wt%/10 wt%~50 wt%/50 wt%の範囲で調整することで、繊維全体に対するIPP含量、鞘成分比率が繊維の力学物性や構造に及ぼす影響について検討した。

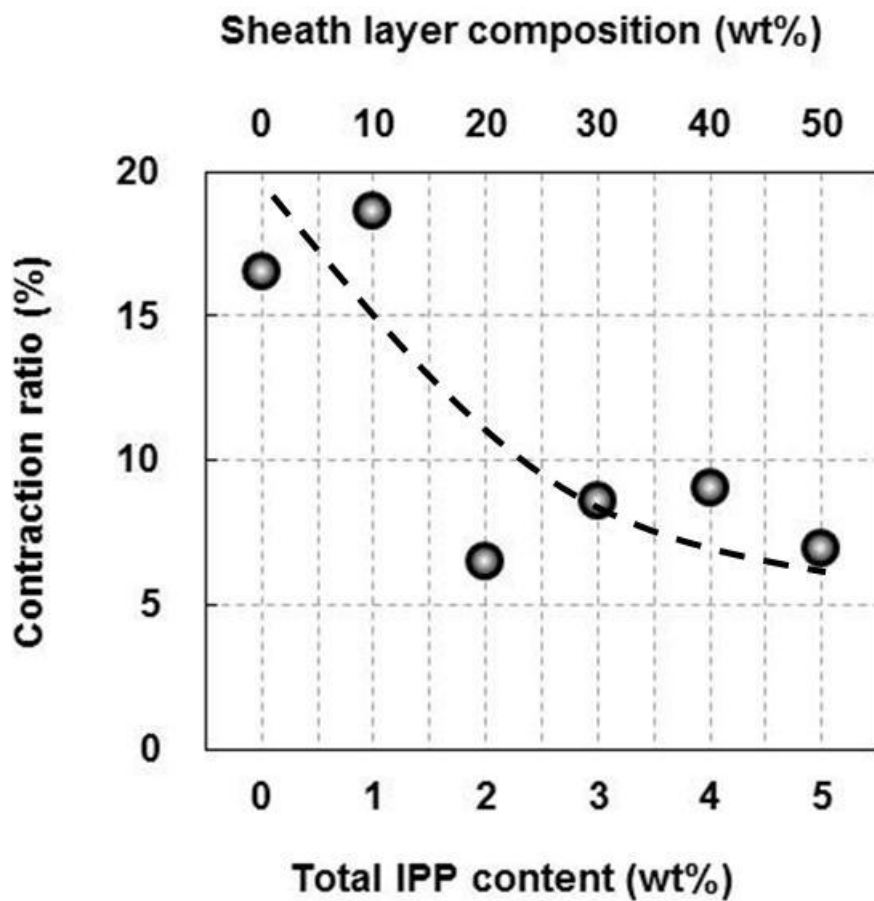
得られた繊維の力学物性評価により、各組成の繊維とも85%以上の高い弾性回復率を示すが、IPP含量の増加に伴い弾性回復率は僅かに減少することが分かった。

繊維の構造解析により、IPP成分は、鞘成分比率が低い繊維組成において高い結晶化度を示すことが分かった。一方LPP成分は、鞘成分比率の増加に伴い、結晶化が抑制されることが分かった。鞘成分比率が低い組成において、鞘成分の初期弾性率が高い値を示したのは、このような構造に起因することが示唆された。

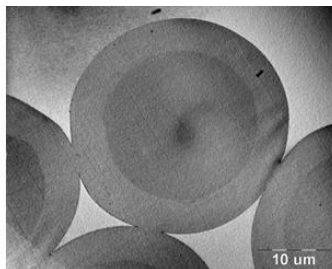
### [参考文献]

- 33) 南裕：出光技報, 48 (3), 96 (2005)
- 34) 武部智明：出光技報, 53 (2), 171-178 (2010)
- 35) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Annunziata Di Capua, Luigi Resconi, Simona Guidotti, Isabella

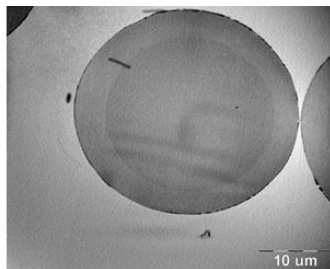
- Camurati, Ilya E. Nifant'ev, and Ilya P. Laishevstev *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 17040-17049 (2004)
- 36) Claudio De Rosa and Finizia Auriemma. *Polym. Chem.*, 2, 2155-2168 (2011)
- 37) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Giordano De Lucia, Luigi Resconi, *Polymer*, 46 9461–9475 (2005)
- 38) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Luigi Resconi, and Isabella Camurati, *Chem. Mater.*, 19, 5122-5130 (2007)
- 39) Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Claudio De Rosa, and Carmine Invigorito, *Macromolecule*, 44, 6026–6038 (2011)
- 40) .Brandrup & E.H. Immergut, *Polymer Handbook (2nd Ed.)*, John Wiley & Sons, New York (1975), V-24.
- 41) 武部智明, 南裕 : 高分子 59, 853-856 (2010)
- 42) Kenya Okamoto, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani, Tomoaki Takebe, Yutaka Minami, Youhei Koori, Tshitaka Kanai. *Preprints of Seikei-kakou Annual Meeting 2012*, 259 (2012)
- 43) T. Kikutani, J. Radhakrishnan, S. Arikawa, A. Takaku, N. Okui, X. Jin, F. Niwa, Y.Kudo. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 62, 1913-1024
- 44) T. Kikutani, S. Arikawa, A. Takaku, N. Okui, *Sen-I Gakkaishi*, 1995, 51 (9), 408-415



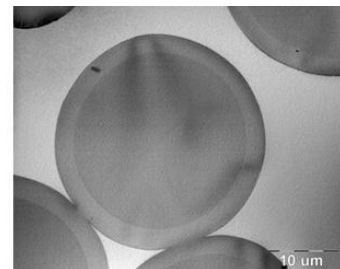
**Figure 5-1** Variation of the contraction of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers after spinning with total IPP content and sheath layer composition.



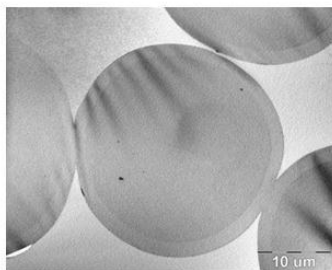
Sheath layer composition = 50 wt%



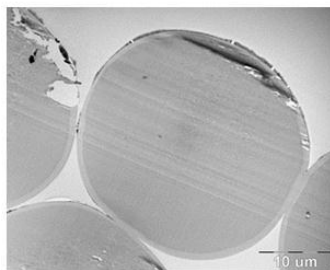
Sheath layer composition = 40 wt%



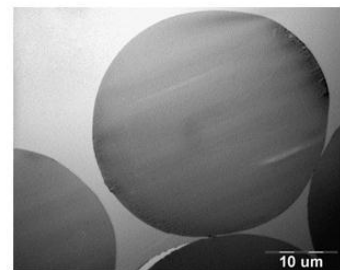
Sheath layer composition = 30 wt%



Sheath layer composition = 20 wt%

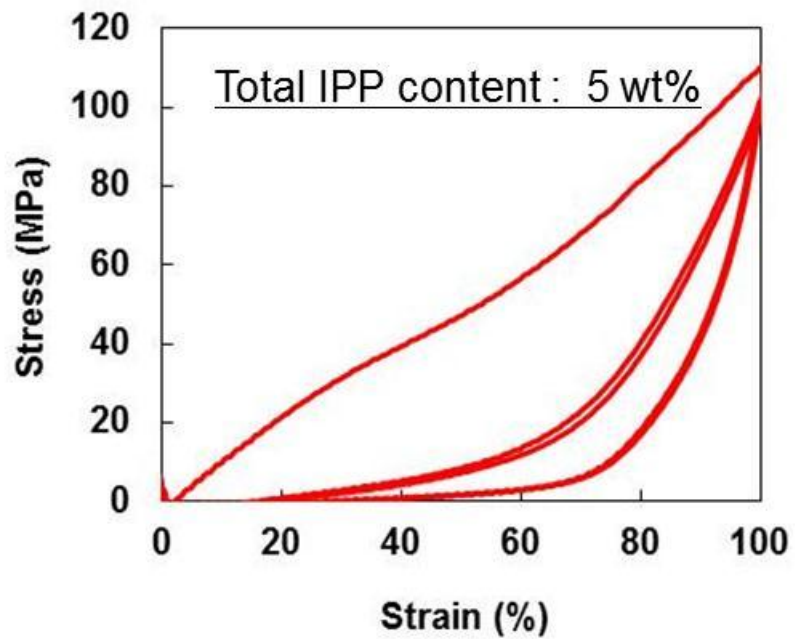
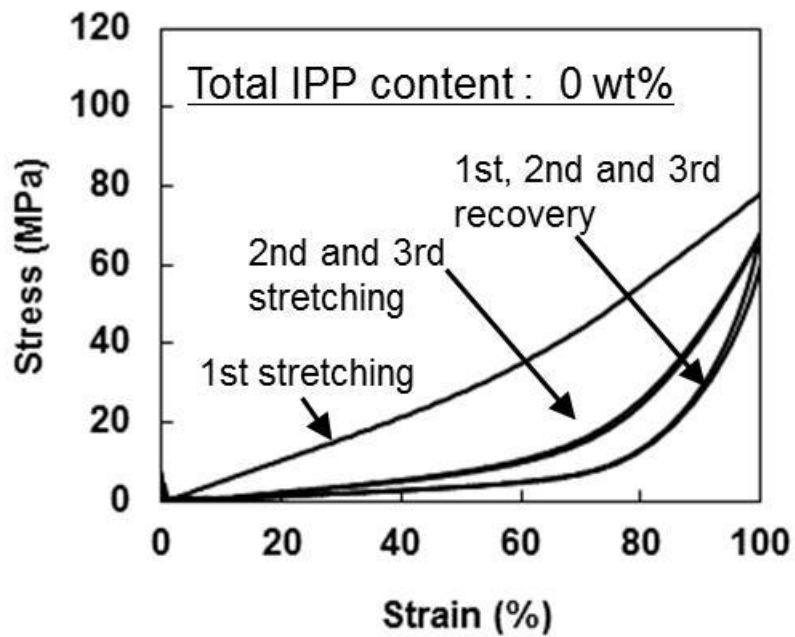


Sheath layer composition = 10wt %

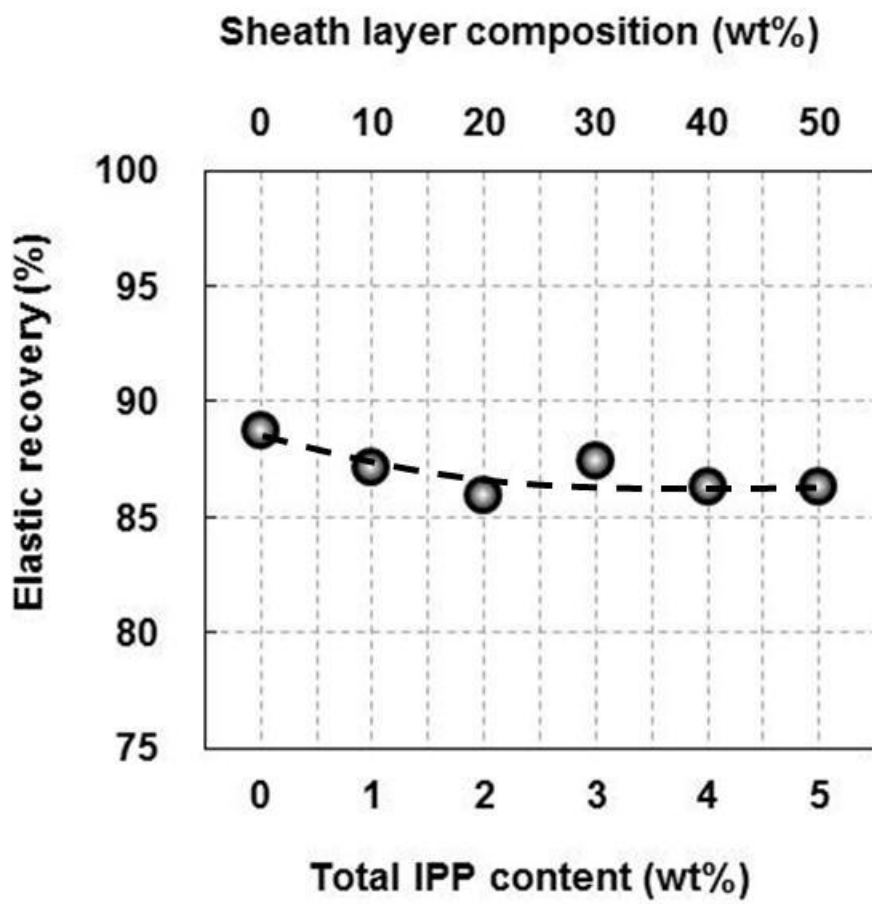


Sheath layer composition = 0 wt%

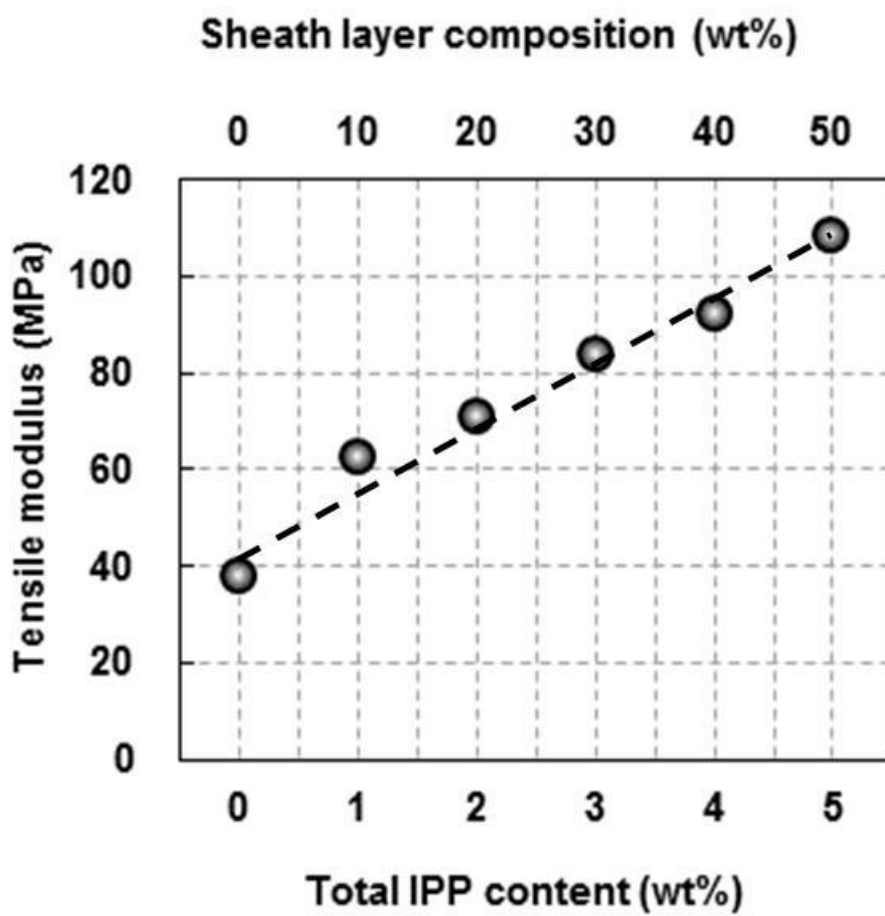
**Figure 5-2** Cross-section of various as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with different sheath layer composition observed with TEM.



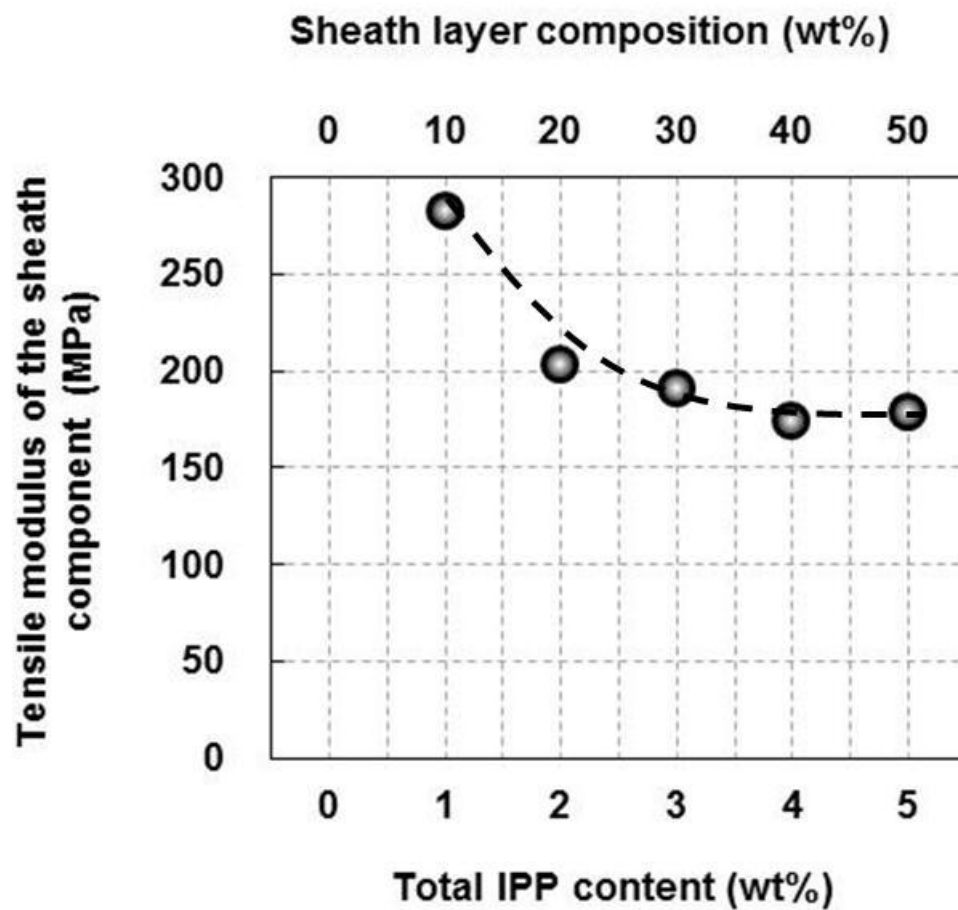
**Figure 5-3** Stress-strain hysteresis curves for the first, second and third cycles of stretching and recovery of as-spun IPP/LPP fibers with the total IPP content of 0 and 5 wt%.



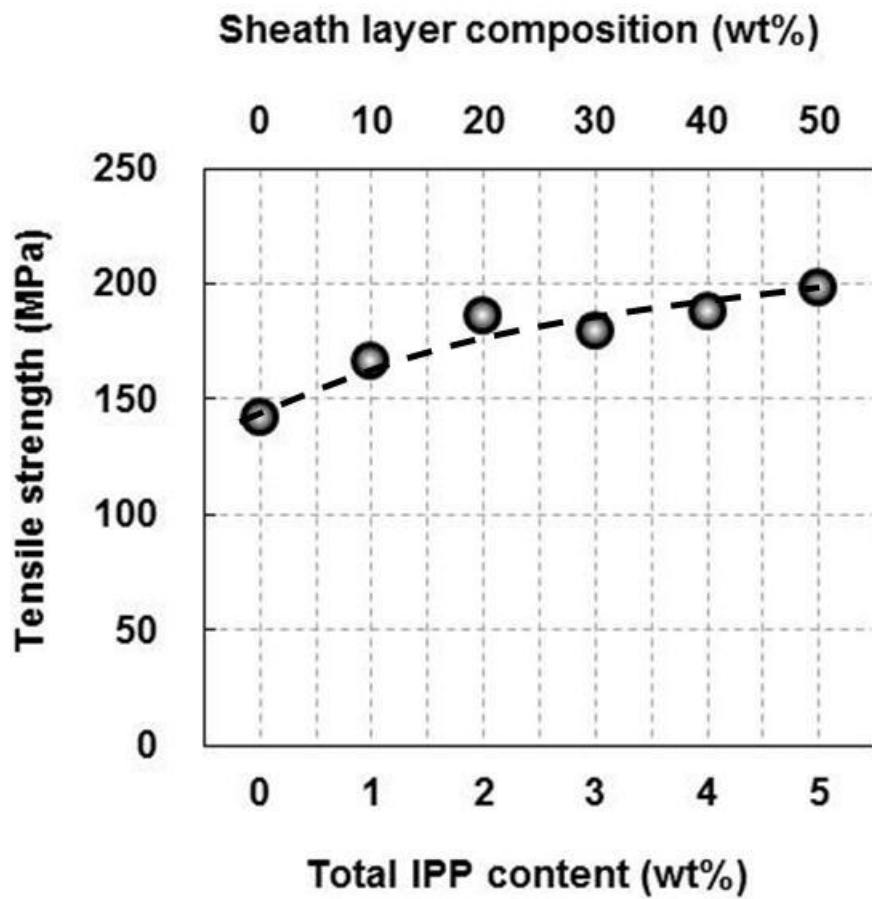
**Figure 5-4** Variation of elastic recovery of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition.



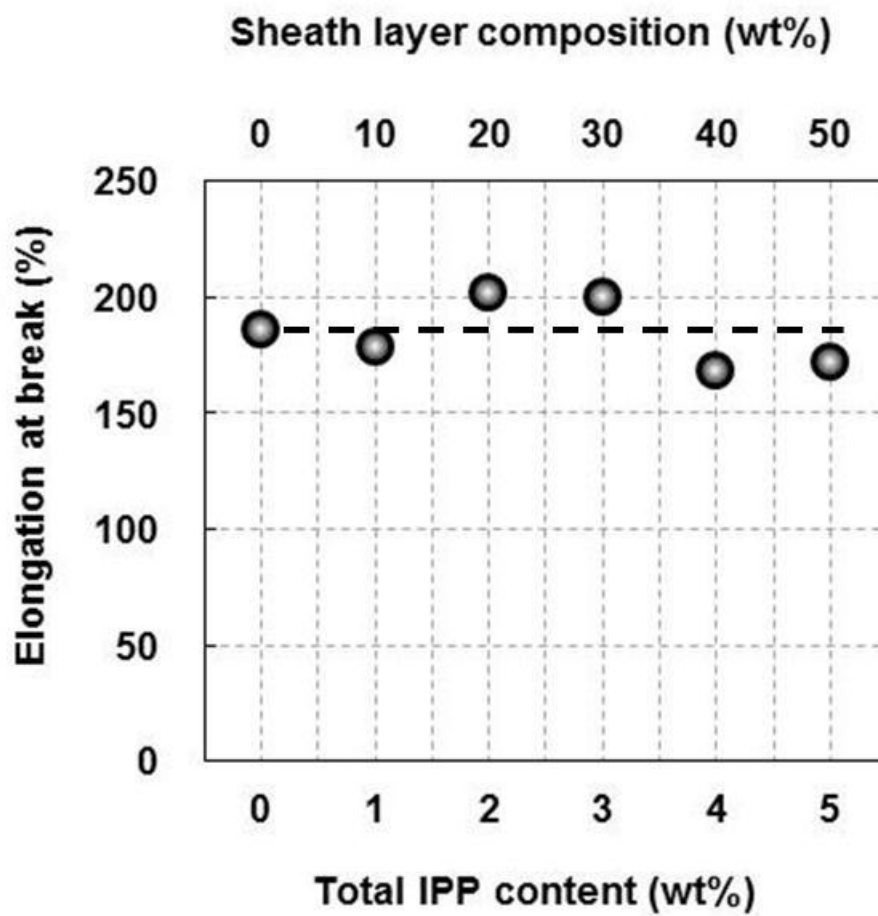
**Figure 5-5** Variation of tensile modulus of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition.



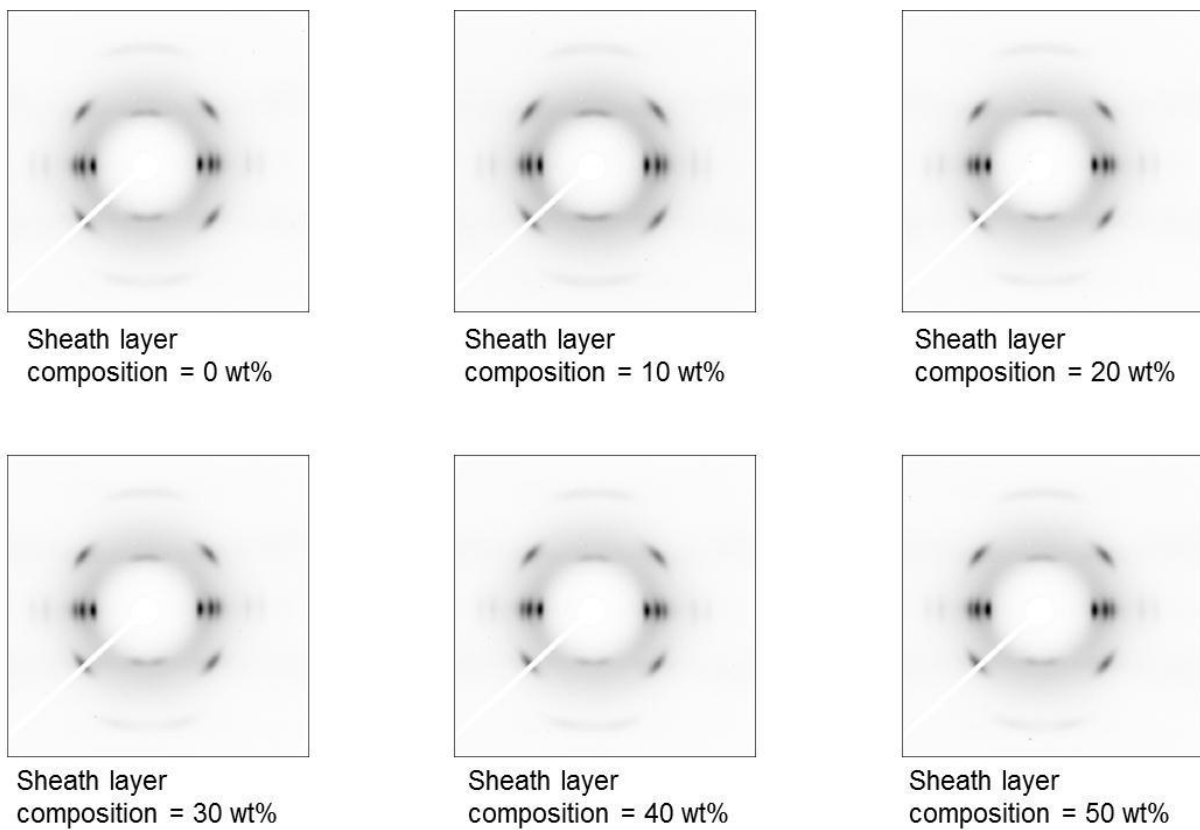
**Figure 5-6** Variation of the estimated tensile modulus of the sheath component of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition.



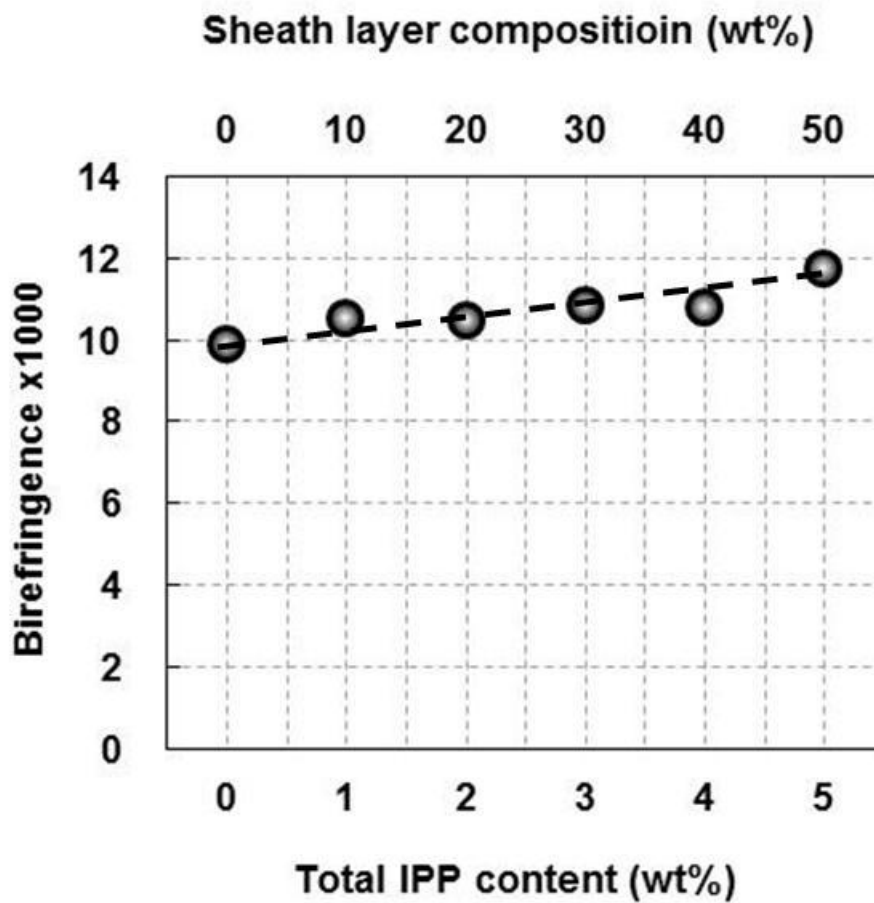
**Figure 5-7** Variation of tensile strength of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition.



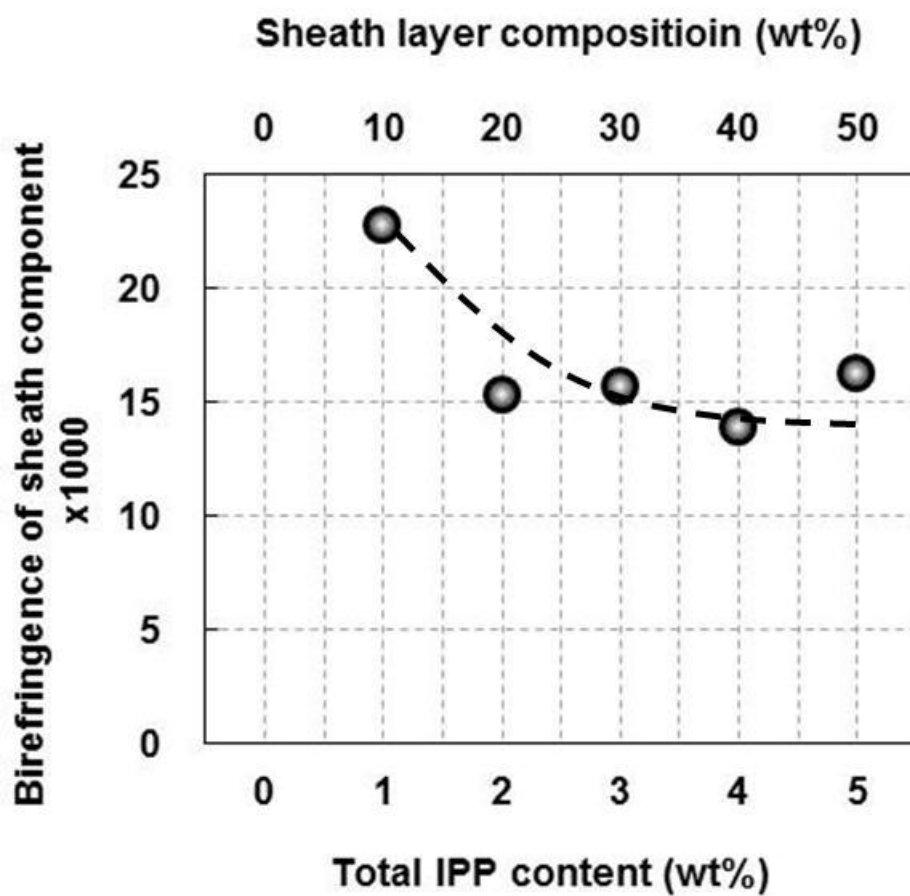
**Figure 5-8** Variation of strain at break of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition.



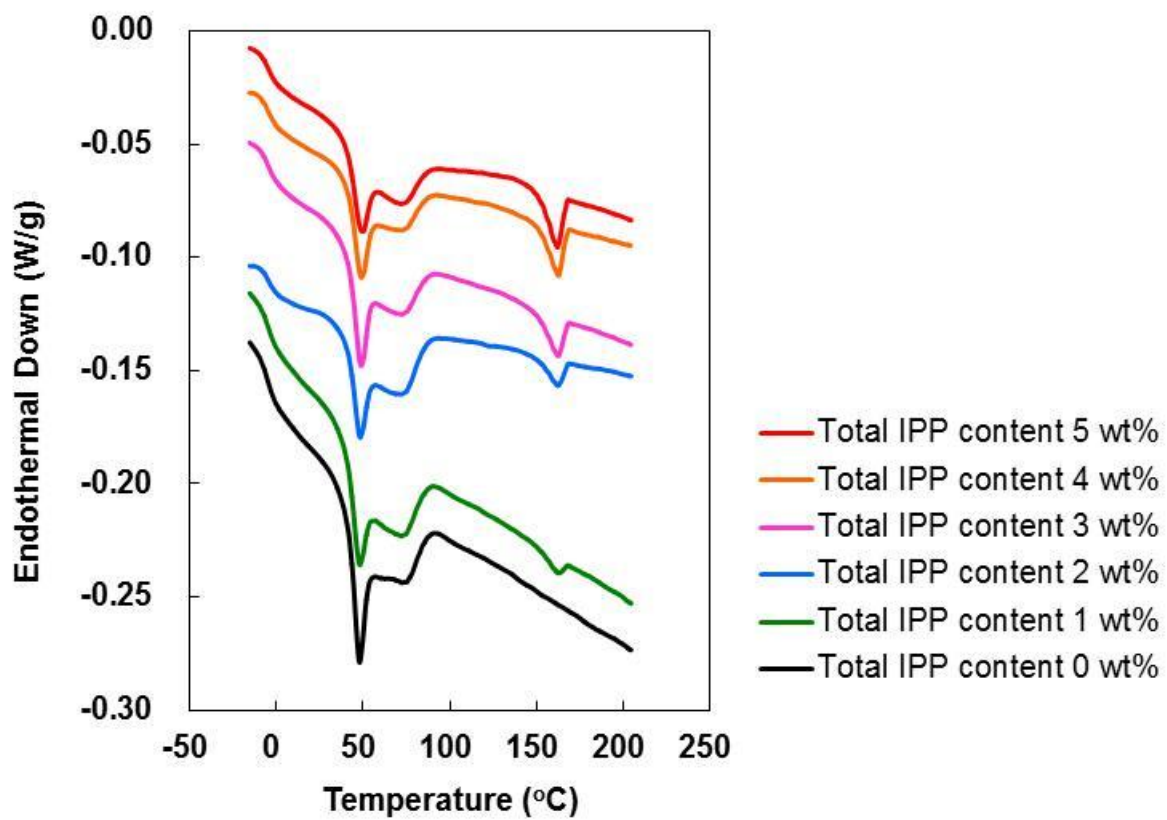
**Figure 5-9** Wide-angle X-ray diffraction patterns of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers of six different sheath layer compositions.



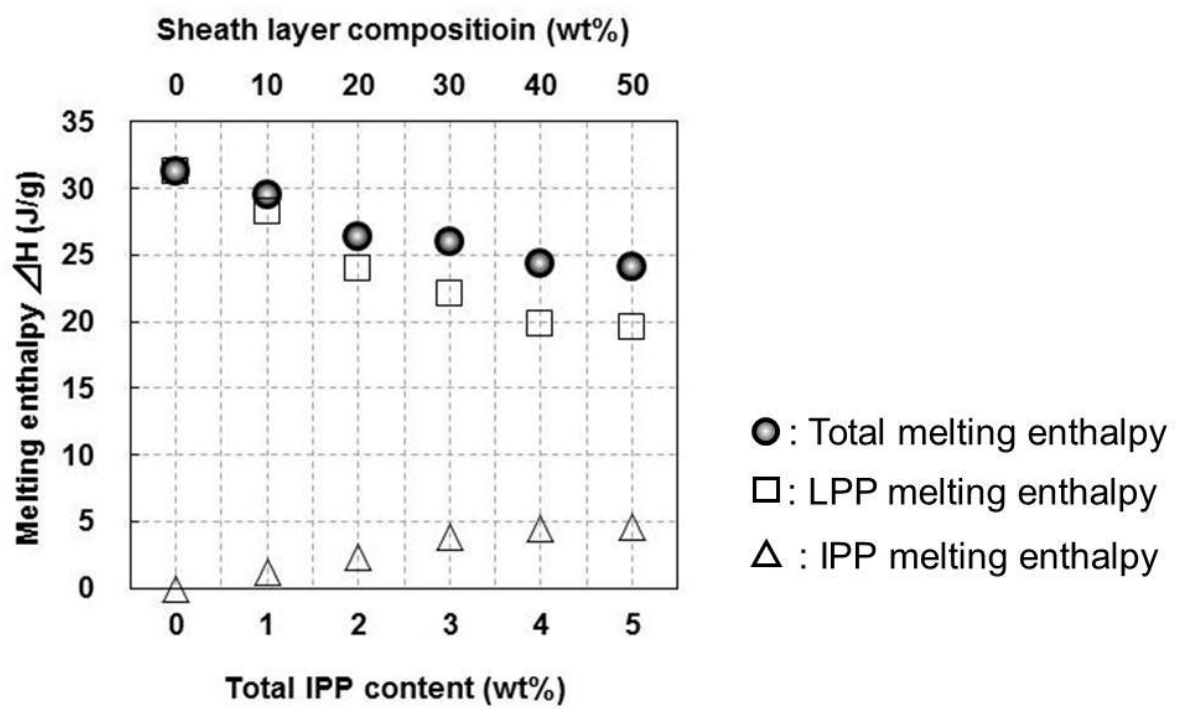
**Figure 5-10** Variation of overall birefringence of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition measured under polarizing microscope at the center of individual fiber.



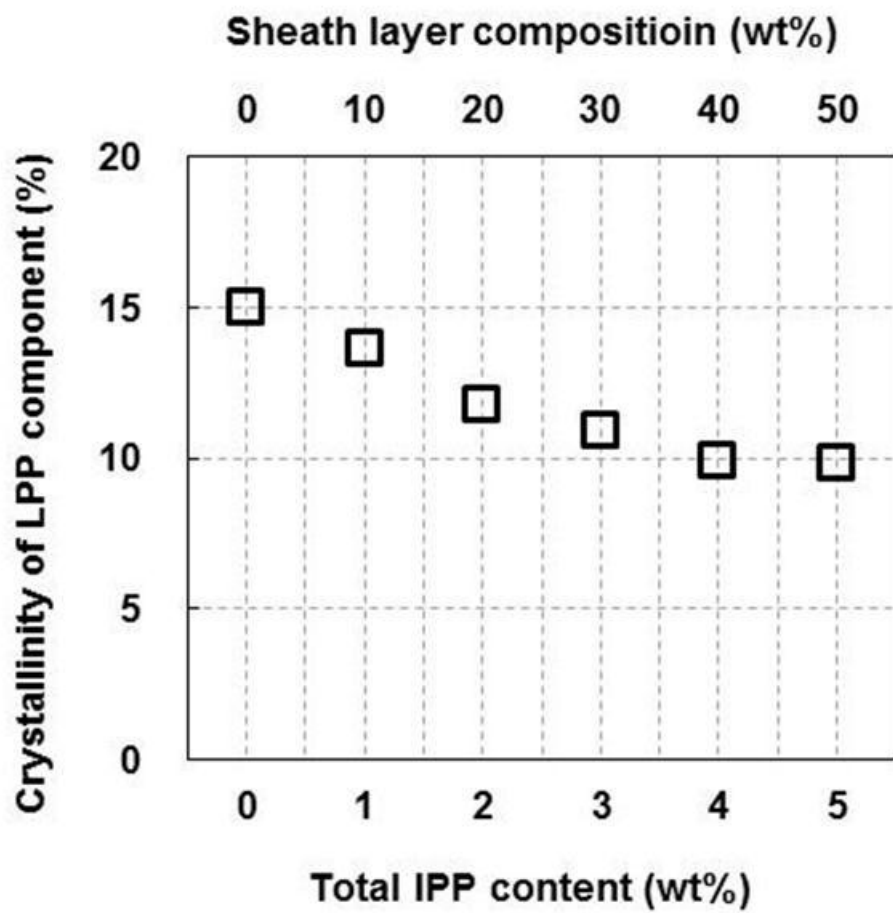
**Figure 5-11** Variation of birefringence of sheath layer of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition. Birefringence of the sheath layer was estimated assuming the constant birefringence in the core.



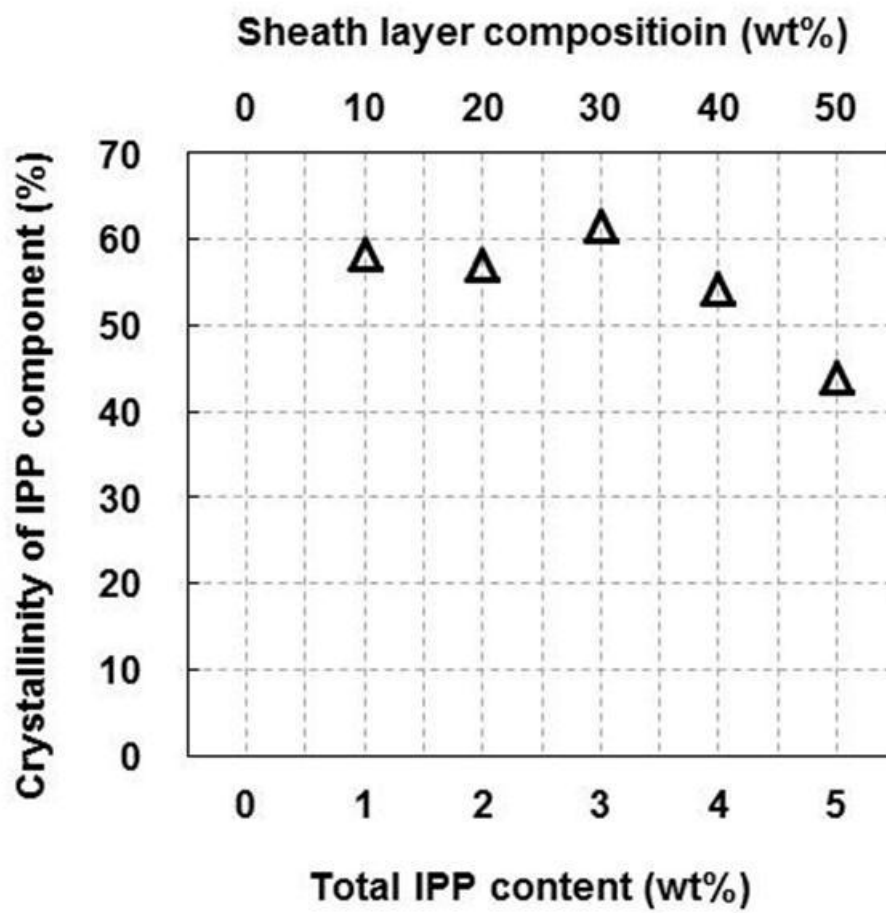
**Figure 5-12** DSC thermograms of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers of six different total IPP contents.



**Figure 5-13** Variations of heat of fusion of LPP, IPP and total components of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition.



**Figure 5-14** Variation of crystallinity of LPP component in as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition.



**Figure 5-15** Variation of crystallinity of IPP component in as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with total IPP content and sheath layer composition.

## 第 6 章 低立体規則性ポリプロピレン弾性繊維の繊維構造・物性に及ぼす芯鞘型複合紡糸の効果

### —一定添加量高立体規則性成分の繊維表層への局在化効果—

#### 6-1 緒言

これまで述べてきたように、分子量分布、組成分布が均一に制御された低立体規則性ポリプロピレンは、その低結晶性から高いエラストマー特性を示す<sup>1)~6)</sup>。更に一般的な高立体規則性ポリプロピレンとも高い相溶性を示すことから、低立体規則性PPと高立体規則性PPのブレンドは、その組成を調整することにより、構造・物性を様々に制御することが可能である<sup>7)</sup>。

第 4, 5 章では、低立体規則性ポリプロピレン (LPP) を用いた弾性繊維の熔融紡糸において、繊維をブレンド構造や芯鞘型複合繊維構造とすることで、繊維の構造・組成が成形性や構造・物性に与える影響について検討してきた。

第 4 章では、LPP 繊維を熔融紡糸することで、弾性回復特性を有する繊維が得られる事、高立体規則性成分 (IPP) を添加することにより、紡糸性が安定する反面、弾性回復率が著しく低下してしまうことが分かった。

第 5 章では、紡糸性と弾性回復特性をバランスするため、繊維を芯鞘型複合繊維構造とし、芯成分 LPP, 鞘成分を LPP/IPP ブレンドとした。複合繊維化により、高立体規則性成分を繊維表面に局在化することが可能となり、紡糸性と弾性回復特性のバランス改良が可能となった。繊維の構造解析結果から、鞘成分に添加する IPP 量を一定とし、鞘成分の厚みを変化させ、繊維全体に対する高立体規則性成分量を調整することで、繊維の物性や構造が大きく変化することを見出した。

本章では、LPPを用いた芯鞘型複合繊維の熔融紡糸において、繊維全体における高立体規則性PPの添加量が一定になるよう、鞘成分ブレンドの組成と鞘成分の厚みのバランスを調整し、繊維組成が繊維の構造・物性に及ぼす影響につき検討した。

本章での検討実験は、第5章と同様に、ボビンから切り離した繊維サンプルを室温で1週間状態安定させた後、構造・物性評価を実施した。

#### 6-2 実験

##### 6-2-1 試料

熔融紡糸には、5章で使用した低立体規則性ポリプロピレン (LPP) と、高立体規則性ポリプロピレン (IPP : Y6005GM, (株) プライムポリマー) を用いた。本章においても、LPP を基準試料とし、IPP を LPP の結晶化促進材として用いた。使用した樹脂の重量平均分子量 (Mw) , 多分散度 (Mw/Mn) , 熔融粘度 (MFR) , および融点 (Tm) を Table 6-1 に示した。

**Table 6-1** Typical properties of LPP and IPP

Sample Code	Mw	Mw / Mn	MFR (g/10min)	Tm (°C)
LPP	$1.2 \times 10^5$	2.0	60	70
IPP	$1.5 \times 10^5$	3.7	60	165

### 6-2-2 芯鞘型複合繊維の熔融紡糸

熔融紡糸による芯鞘型複合繊維の作製には、第5章と同じ装置を用い、各種条件設定についても第5章に準じて実施した。繊維の芯成分にはLPPのみを、鞘成分にはLPP/IPPブレンドを用いた。前章では、鞘成分へのIPP添加量を10 wt%とし、鞘成分比率を10~50 wt%の範囲で変化させることで、繊維全体におけるIPP含量が1~5 wt%となるよう調整した。一方本章では、繊維全体におけるIPP含量が4 wt%となるよう、鞘成分へのIPP添加量を40~8 wt%、芯/鞘比率を90 wt%/10 wt%~50 wt%/50 wt%の範囲で調整した。Table 6-2に芯/鞘比率と繊維全体の対するIPP含量を示した。

**Table 6-2** Sheath layer composition, sheath IPP content and overall IPP content of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers.

Sheath layer composition (wt%)	Sheath IPP content (wt%)	Overall IPP content (wt%)
10	40	4
20	20	4
30	13	4
40	10	4
50	8	4

巻取った繊維をボビンから切断する際に起こる収縮変形を、第5章と同様の方法で評価し、式(6-1)を用い繊維の収縮率として算出した。

$$\text{Contraction Ratio (\%)} = \frac{L - R}{L} \times 100 \quad (6-1)$$

### 6-2-3 弾性回復率測定

引張試験機 (SHIMADZU Corporation, Autograph AG-I) を用いて繊維の弾性回復率を測定した。測定は第5章と同様の条件で行い、式(6-2)を用いて弾性回復率を算出した。

$$Elastic\ Recovery\ (\%) = \left(1 - \frac{L}{L_0}\right) \times 100 \quad (6-2)$$

#### 6-2-4 引張試験

引張試験機（SHIMADZU Corporation, Autograph AG-I）を用いて繊維の応力-ひずみ（S-S）曲線の測定を行った。測定は単繊維について行い、試料長は50 mm, 引張速度は150 mm/minとした。少なくとも10本の試料の測定結果を平均して初期弾性率, 破断強度, 破断ひずみを得た。

#### 6-2-5 広角 X 線回折（WAXD）測定

各繊維試料の結晶構造を調べるため、X線発生装置（Rigaku社製 RMT-18HFVE）およびCCD（Rigaku Denki, RTM-18HFVE, CCD MERCURY）を用い、第5章と同様の方法でWAXD像を得た。

#### 6-2-6 複屈折測定

各繊維試料の分子配向を評価するため、偏光顕微鏡（OLYMPUS社製 BH-2）とベレックコンペンセータを用い、第5章と同様の方法で複屈折測定を行った。

#### 6-2-7 示差走査熱量計（DSC）測定

各繊維試料の熱物性を評価するため、DSC 装置（PERKIN ELMER 社製 DSC 8500）を用い、第5章と同様の方法で測定を行った。測定により得られた DSC 曲線を用い、結晶融解ピークから式(6-3), 式(6-4)を用いて IPP, LPP 成分それぞれの結晶化度 ( $X_{c-IPP}$ ,  $X_{c-LPP}$ ) を算出した。ここで  $\Delta H_{IPP}$ ,  $\Delta H_{LPP}$ ,  $W_{IPP}$ ,  $W_{LPP}$  は IPP, LPP 成分それぞれの融解熱量と重量分率を示す。また、 $\Delta H^*$  は PP の完全結晶の結晶融解熱量を示し、209 J/g とした<sup>8)</sup>。

$$X_{c-IPP}(\%) = \frac{\Delta H_{IPP}}{\Delta H^*} \times \frac{1}{W_{IPP}} \times 100 \quad (6-3)$$

$$X_{c-LPP}(\%) = \frac{\Delta H_{LPP}}{\Delta H^*} \times \frac{1}{W_{LPP}} \times 100 \quad (6-4)$$

### 6-3 結果と考察

#### 6-3-1 溶融紡糸結果

Figure 6-1に、鞘成分比率および鞘成分のIPP含量に対する、巻取り繊維をポビンから切り離した際の繊維の収縮率を示した。鞘成分比率の50～10 wt%までの減少, および鞘成分のIPP含量の8～40 wt%までの増加に伴い、紡糸直後の収縮率は12～2%まで連続的に減少した。これは、繊維全体におけるIPP含量が一定であっても、繊維の表層にIPPを局在化させることで、収縮率が減少する

ことを示す。

### 6-3-2 繊維の力学物性

Figure 6-2に、弾性回復率測定により得た鞣成分のIPP含量が40 wt%と8 wt%の繊維のヒステリシス曲線を示す。第5章でも述べたように、繊維の伸長時における応力-ひずみ曲線の挙動は、1回目と2回目で大きく異なることが確認されたが、2回目と3回目の伸長時は、類似した応力-ひずみ曲線の挙動を示した。また、2回目以降の伸縮変形による弾性回復率の低下は殆ど観察されなかった。1回目の伸長時の応力-ひずみ曲線の挙動に着目すると、IPPを鞣成分の表層に局在化することにより応力が大幅に増加することが確認された。更に、IPPを鞣成分の表層に局在化することにより、1回目に対する2回目の伸長時における応力の変化率が大きくなることが分かった。Figure 6-3に、鞣成分比率および鞣成分のIPP含量に対する弾性回復率変化を示した。各組成の繊維とも85%以上の高い弾性回復率を示したが、特に繊維の表層にIPPを局在化させることで、高い弾性回復率を示すことが分かった。

Figure 6-4に、鞣成分比率および鞣成分のIPP含量に対する初期弾性率の変化を示した。鞣成分のIPP含量の増加および鞣成分の薄化に伴い、初期弾性率が増加する傾向を示した。

初期弾性率変化と紡糸直後の繊維の収縮率変化の関係に注目すると、第5章では、初期弾性率の増加に伴い収縮率が線形的に減少することが示されており、これは初期弾性率が高いほど紡糸線上での弾性変形が抑制されるためであると考察した。しかし、Figure 6-1では鞣成分比率が10, 20%の繊維組成において、収縮率が1%程度まで急激に減少することが示された。

一方、繊維の初期弾性率は鞣成分のIPP含量の増加に伴い増加する傾向を示したが、前述した収縮率変化のように、鞣成分比率が10, 20%の繊維組成において初期弾性率値が大幅に変化するような傾向は見られなかった。そこで、鞣成分比率に対する鞣成分の初期弾性率変化に着目した。第5章でも述べたように、芯成分の初期弾性率を、繊維全体に対するIPP含量が0 wt%の繊維の初期弾性率と同じ38 MPaであると仮定し、繊維の芯鞣構造を単純な並列モデルとして考えることで、鞣成分の初期弾性率を見積もることができる。Figure 6-5に鞣成分比率および鞣成分のIPP含量に対する、見積もった鞣成分の初期弾性率変化を示す。鞣成分のIPP含量の増加に伴い、鞣成分の初期弾性率は113 MPaから667 MPaまで大幅に増加することが分かる。この結果は、繊維全体に対するIPP含量が一定であっても、鞣成分のIPP含量の増加が鞣成分の高弾性率化につながることを示唆している。

鞣成分比率の低下に伴い弾性率が低下する傾向は、鞣成分中のIPP含量が増加することから妥当な結果であるといえるが、鞣成分の弾性率の増加には別のメカニズムも起因していると考えられる。鞣成分が減少したとき、芯鞣型複合繊維の熔融紡糸において、芯鞣成分間の運動力学的な相互作用により、単繊維の熔融紡糸に比べ鞣成分の構造形成が選択的に、大幅に促進されることが、過去に報告されている<sup>9), 10)</sup>。このことから、LPPとLPP/IPPブレンドから成る芯鞣型複合繊維の熔融紡糸においては、高結晶化度化により、LPP/IPPブレンド成分の構造形成が促進されたことが推

察される。この効果は、芯成分もしくは鞘成分の比率が低いとき、特に顕著に表れる。

次に、鞘成分比率および鞘成分のIPP含量に対する、繊維の強度と破断ひずみの変化をFigure 6-6, Figure 6-7にそれぞれ示した。繊維の表層へIPPを局在化させることにより、強度は増加したが、破断ひずみは低下した。

熔融紡糸により得た芯鞘型複合繊維の力学物性評価から、繊維全体に対するIPP含量が同じであっても、繊維の表層へIPPを局在化させることにより、低収縮率、高弾性回復率、高初期弾性率、高強度の特徴を持った繊維が得られることが分かった。次に、繊維構造の解析を行い、物性との関係性について議論する。

### 6-3-3 繊維構造

Figure 6-8に各芯鞘組成の繊維のWAXD像を示した。繊維組成に因らず類似したWAXD像が確認され、芯成分・鞘成分共に高配向の $\alpha$ 晶が形成されていることが分かる。このため、芯/鞘比率、鞘成分のIPP含量のWAXD像に対する効果が確認できなかった。

第5章にて、芯成分がLPP、鞘成分がIPPで構成された複合繊維の場合、IPP成分は高配向の $\alpha$ 晶が観察されるのに対し、LPP成分は殆ど無配向状態の $\alpha$ 晶が観察されることを報告した<sup>11)</sup>。本章では、この鞘成分をLPPからLPP/IPPブレンドに変更することにより、芯成分と鞘成分共に高い結晶配向度を示すことが分かった。

Figure 6-9に鞘成分比率および鞘成分のIPP含量に対する、繊維の複屈折変化を示した。繊維の複屈折値は、組成に因らずの同程度の値を示すことが分かった。本測定では、芯成分と鞘成分の複合的な平均複屈折を観察しているため、組成の違いによる繊維の複屈折の差異が観察できていないことが示唆される。このため、次に述べる方法を用いて芯成分、鞘成分それぞれの複屈折を見積もった。測定した繊維の複屈折値 $\Delta n_{Ave}$ は、繊維の中心部の配向度を評価したものであるため、芯成分の複屈折 $\Delta n_{core}$ と鞘成分の複屈折 $\Delta n_{sheath}$ を用いて式(6-5)のように表すことができる。ここで、 $W_{core}$ は単口吐出量に対する芯成分の吐出量の比率を意味する。

$$\Delta n_{Ave} = \sqrt{W_{core}}\Delta n_{core} + (1 - \sqrt{W_{core}})\Delta n_{sheath} \quad (6-5)$$

Figure 6-8に示したWAXD像から、芯成分の結晶配向度も比較的高い状態にあることが分かる。従って、芯成分の複屈折が、繊維全体に対するIPP含量が0 wt%のLPP繊維と同じの複屈折値( $9.9 \times 10^{-3}$ )を示すと仮定することで、式(6-5)を用いて鞘成分の複屈折を見積もることができる。Figure 6-10に、鞘成分比率および鞘成分のIPP含量に対する、概算した鞘成分の複屈折変化を示した。鞘成分厚みの薄化と、鞘成分のIPP含量の増加に伴い、鞘成分の複屈折は増加する傾向を示した。これは、繊維の表層にIPPを局在化させることにより、鞘成分の複屈折が増加することを示唆している。第5章でも考察したように、鞘成分の結晶化度の増加により、紡糸線上での応力が鞘成分に集中し、鞘成分の分子鎖配向が促進される。このことから、鞘成分の複屈折の増加は結晶化

度に起因しており、繊維表層への IPP の局在化に伴う鞣成分の結晶化度の増加が、鞣成分の自発的な複屈折の増加につながると考えられる。

Figure 6-11に繊維のDSCカーブを示した。LPP成分とIPP成分の融解ピークは、それぞれ50~80°Cと165°C付近に確認できる。特にLPPは2つの融解ピークを有しており、50°C付近に比較的鋭い融解ピークを、75°C付近にブロードな融解ピークを示すことが分かる。一方、繊維全体に対するIPP含量は一定であるにもかかわらず、繊維組成によって異なる融解挙動を示したことから、鞣成分中のLPP成分が融解挙動に影響を及ぼしていることが推察された。特に、LPPの高温側と低温側の融解ピークの関係に注目すると、鞣成分厚みの薄化に伴う芯成分のLPP含量の増加により、高温側の融解ピークの面積は低温側の融解ピークに対し、相対的に増加する傾向を示した。

Figure 6-12 に、鞣成分比率および鞣成分の IPP 含量に対する、IPP 成分, LPP 成分の融解熱量と、繊維の総融解熱量の変化を示した。

繊維全体に対する IPP 含量は一定であるにもかかわらず、繊維表層に IPP を局在化させることにより、繊維の総融解熱量、LPP 成分の融解熱量は共に増加する傾向を示した。これは、IPP を含む鞣成分の比率が高いほど、LPP 成分の融解熱量が減少することを意味する。このことから、少量でも IPP を添加することで、IPP の結晶に LPP の結晶が取り込まれるなど、LPP の結晶化挙動が変化したと推察される。

DSC 測定の結果をまとめると、LPP/IPP ブレンドから成る鞣成分の厚化に伴い、IPP を含む LPP 量が増加するため、IPP 成分の融解熱量は増加する反面、LPP の融解熱量は減少した。このことから、IPP の存在により LPP の結晶化が抑制されると結論付けることができる。これは、第 5 章の結果、考察とも一致する。

#### 6-3-4 繊維構造形成のメカニズム

これまで述べてきた検討結果から、LPPとLPP/IPPブレンドからなる芯鞣型複合繊維の溶融紡糸における構造形成メカニズムについてまとめる。はじめに、鞣成分比率が50 wt%の場合を考えると、細化挙動や繊維構造形成は、芯鞣成分間に差異は無く、LPP単一成分から成る繊維と類似した挙動を示すと推察される。一方、鞣成分比率の低下に伴い、鞣成分中のIPP含量が増加するため、鞣成分の結晶化度や分子配向は促進されると推察される。更に、溶融紡糸における芯鞣成分間の運動力学的な相互作用の観点から、鞣成分比率の減少に伴い鞣成分の構造形成は促進されると考えられる。これは、①溶融紡糸での構造形成における芯鞣成分間の運動力学的な相互作用は、比率の低い組成により大きな影響を及ぼすこと、②単繊維の溶融紡糸の細化挙動を考えた場合、LPP単一の繊維に比べIPP添加量の高い組成の繊維は、結晶化度が高いことから構造形成が促進されることが起因していると推察される。

## 6-4 結言

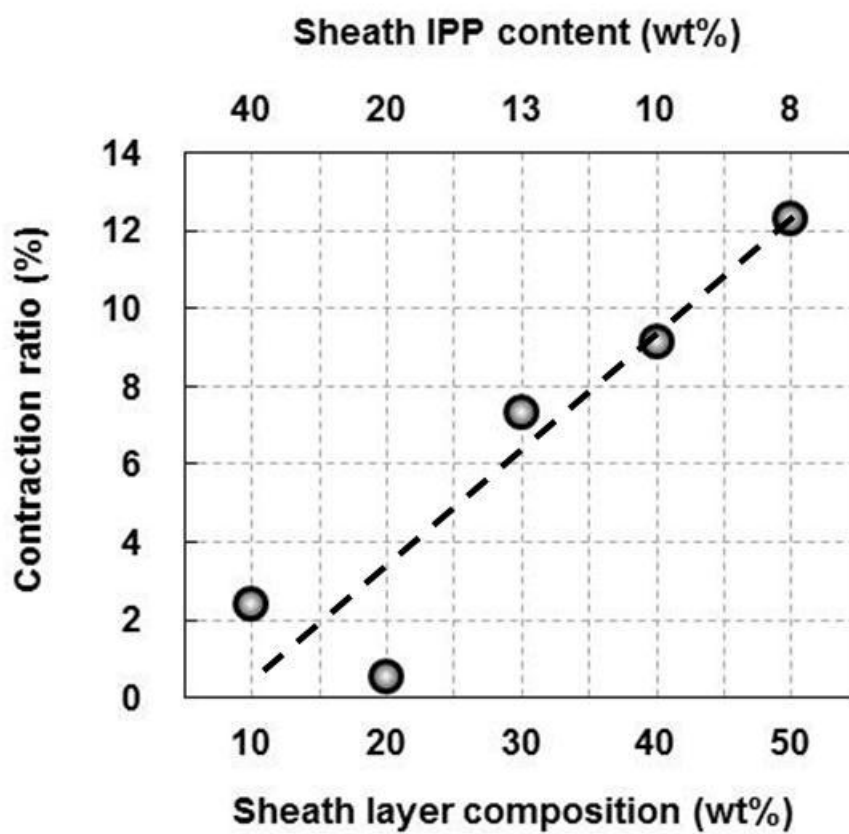
芯成分には LPP のみを、鞘成分には LPP/IPP ブレンドを用いた芯鞘型複合繊維の熔融紡糸において、本章では特に、繊維全体に対する IPP 含量が 4 wt% になるよう、芯/鞘比率を 90 wt%/10 wt% ~ 50 wt%/50 wt% の範囲で、鞘成分の IPP 含量を 40~8 wt% の範囲で調整した。

熔融紡糸により得た芯鞘型複合繊維の力学物性評価から、繊維全体に対する IPP 含量が同じであっても、繊維の表層へ IPP を局在化させることにより、低収縮率、高弾性回復率、高初期弾性率、高強度の特徴を持った繊維が得られることが分かった。

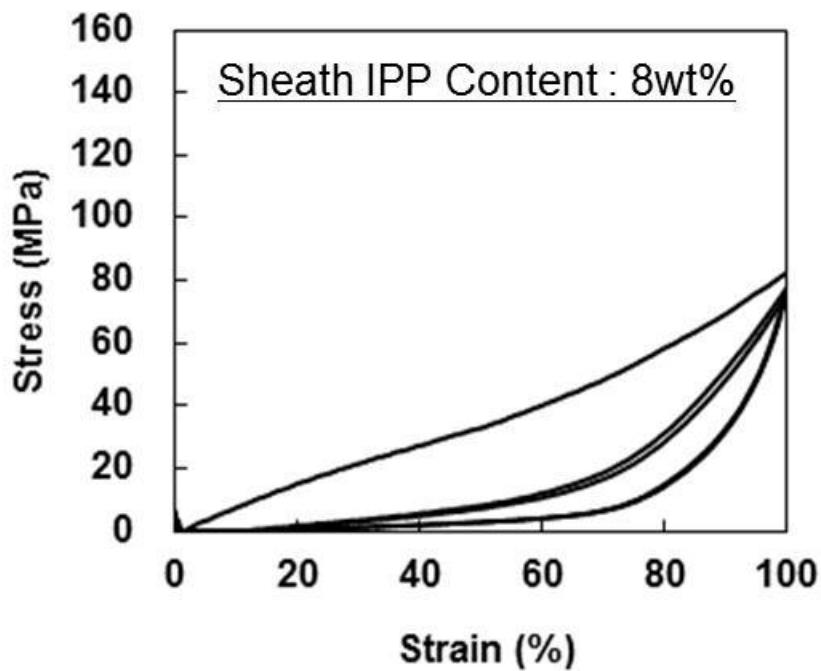
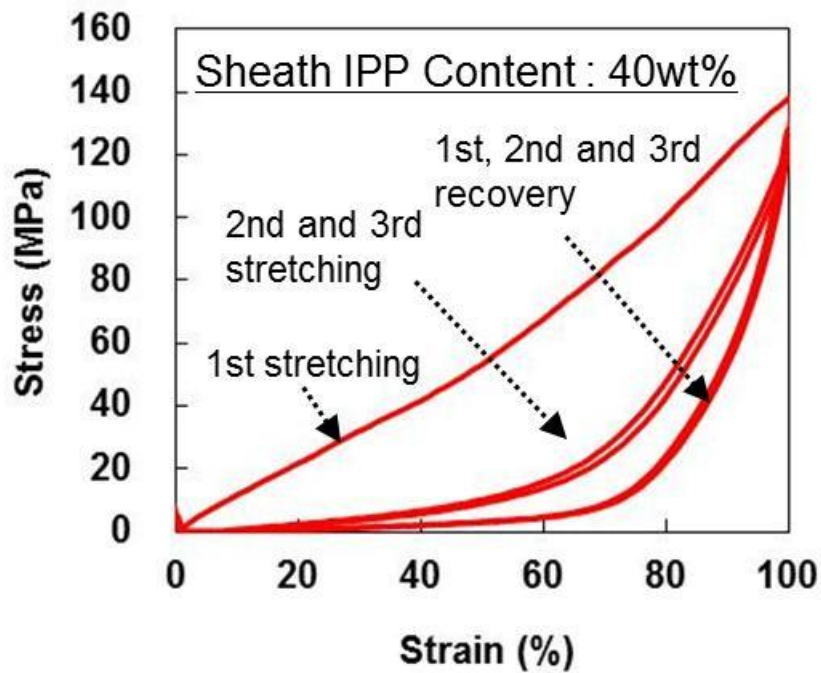
低立体規則性成分と高立体規則性成分を含む繊維の構造解析により、繊維全体に対する IPP 含量が同じであっても、繊維組成によって異なる融解挙動を示すことが分かった。これは、少量でも IPP を添加することで、IPP の結晶に LPP の結晶が取り込まれるなど、LPP の結晶化挙動が変化するためであると推察した。このことから、IPP の存在により LPP の結晶化が抑制されると結論付けた。

### [参考文献]

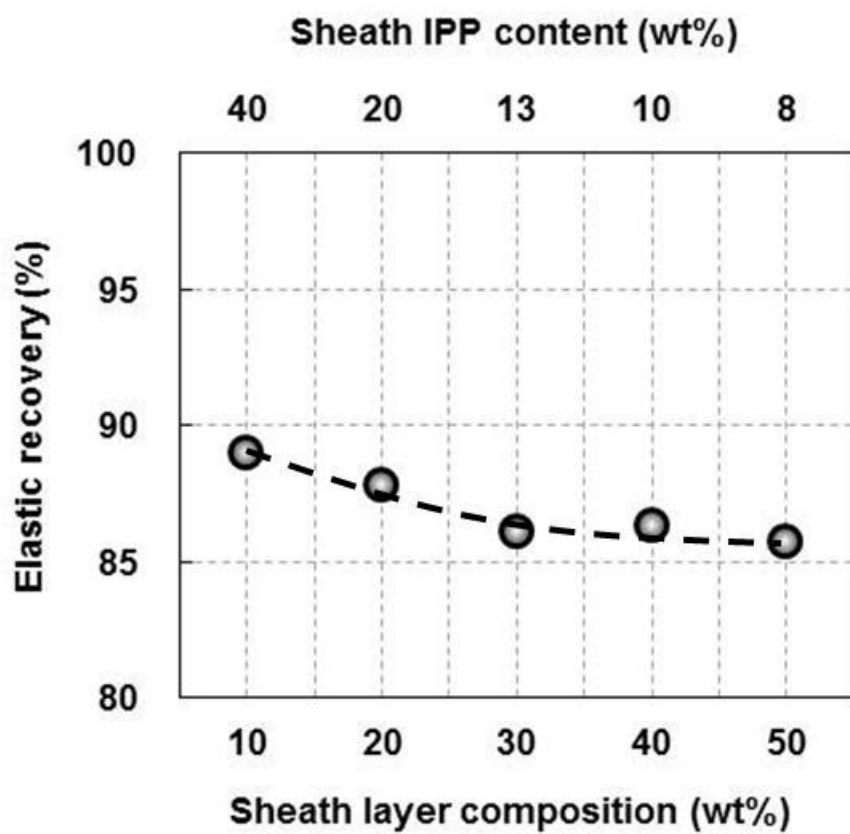
- 45) 南裕：出光技報, 48 (3), 96 (2005)
- 46) 武部智明：出光技報, 53 (2), 171-178 (2010)
- 47) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Annunziata Di Capua, Luigi Resconi, Simona Guidotti, Isabella Camurati, Ilya E. Nifant'ev, and Ilya P. Laishevstev *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 17040-17049 (2004)
- 48) Claudio De Rosa and Finizia Auriemma. *Polym. Chem.*, 2, 2155-2168 (2011)
- 49) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Giordano De Lucia, Luigi Resconi, *Polymer*, 46 9461-9475 (2005)
- 50) Claudio De Rosa, Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Luigi Resconi, and Isabella Camurati, *Chem. Mater.*, 19, 5122-5130 (2007)
- 51) Finizia Auriemma, Odda Ruiz de Ballesteros, Claudio De Rosa, and Carmine Invigorito, *Macromolecule*, 44, 6026-6038 (2011)
- 52) J. Brandrup & E.H. Immergut, *Polymer Handbook (2nd Ed.)*, John Wiley & Sons, New York (1975), V-24.
- 53) T. Kikutani, J. Radhakrishnan, S. Arikawa, A. Takaku, N. Okui, X. Jin, F. Niwa, Y. Kudo. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 62, 1913-1024
- 54) T. Kikutani, S. Arikawa, A. Takaku, N. Okui, *Sen-I Gakkaishi*, 1995, 51 (9), 408-415
- 55) Kenya Okamoto, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani, Tomoaki Takebe, Yutaka Minami, Youhei Koori, Tshitaka Kanai. *Preprints of Seikei-kakou Annual Meeting 2012*, 259 (2012)



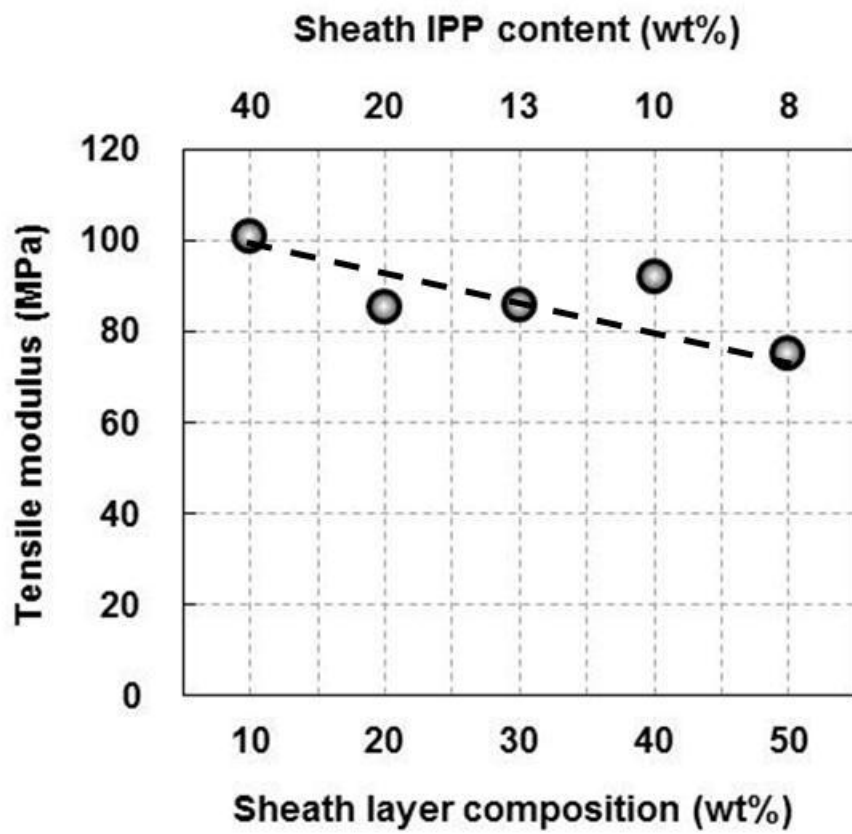
**Figure 6-1** Variation of contraction of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers after spinning with sheath IPP content and sheath layer composition.



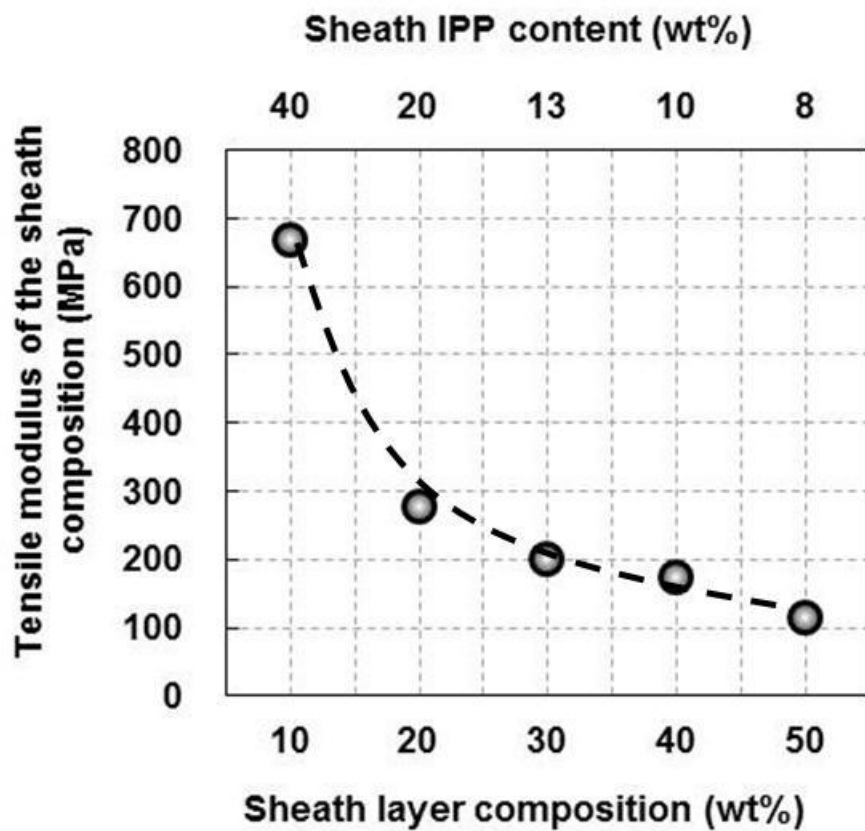
**Figure 6-2** Stress-strain hysteresis curves for the first, second and third cycles of stretching and recovery of as-spun IPP/LPP fibers with the sheath IPP content of 40 and 8 wt%.



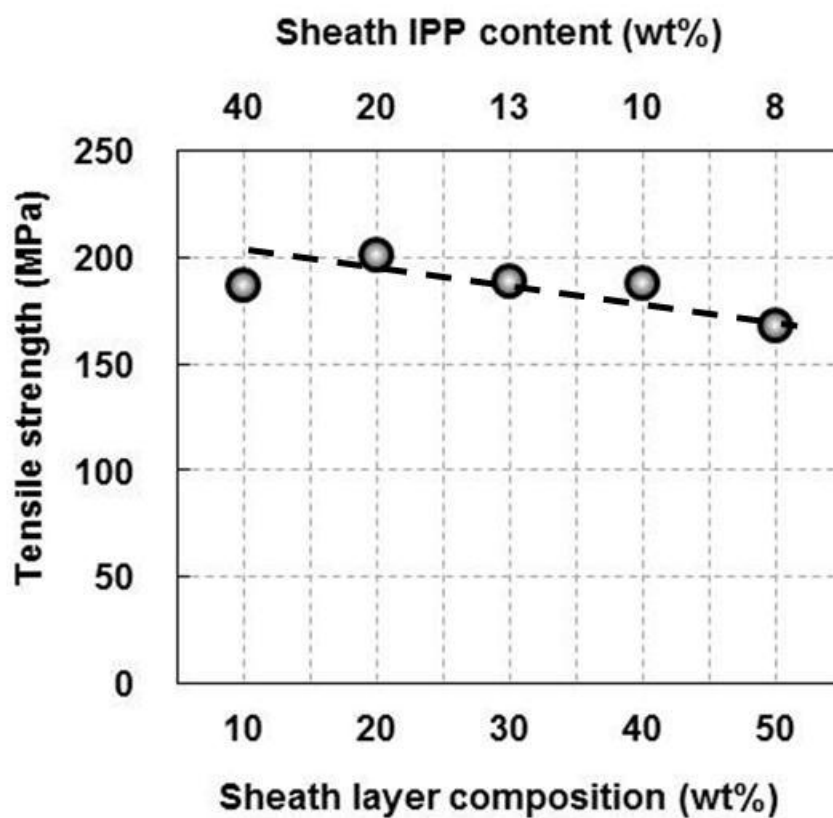
**Figure 6-3** Variation of elastic recovery of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with sheath IPP content and sheath layer composition.



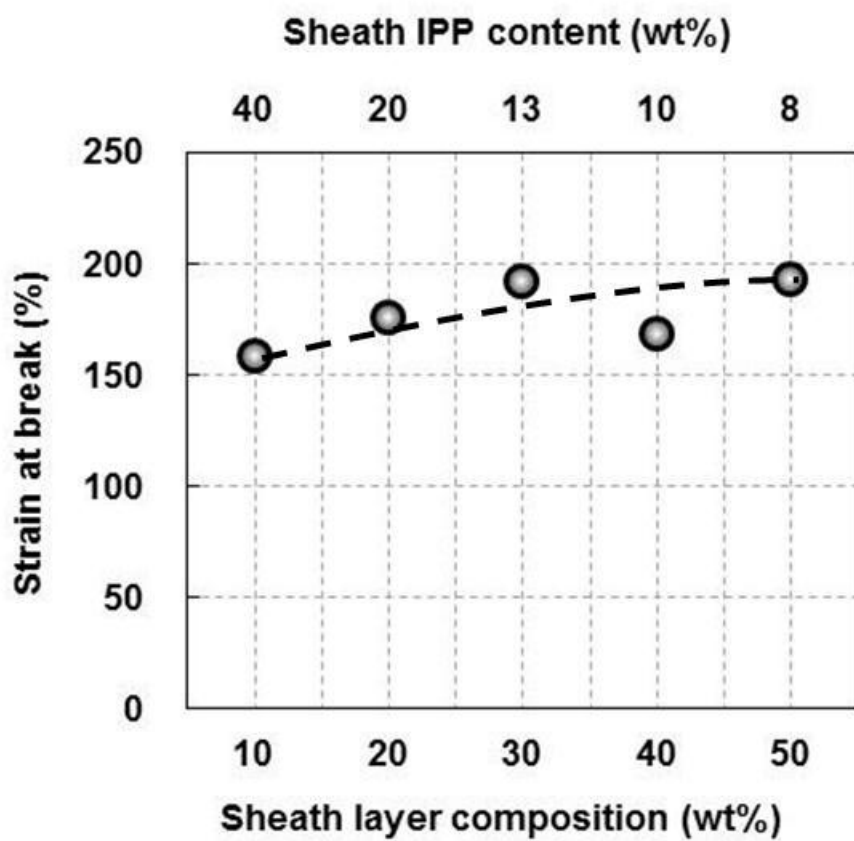
**Figure 6-4** Variation of tensile modulus of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with sheath IPP content and sheath layer composition.



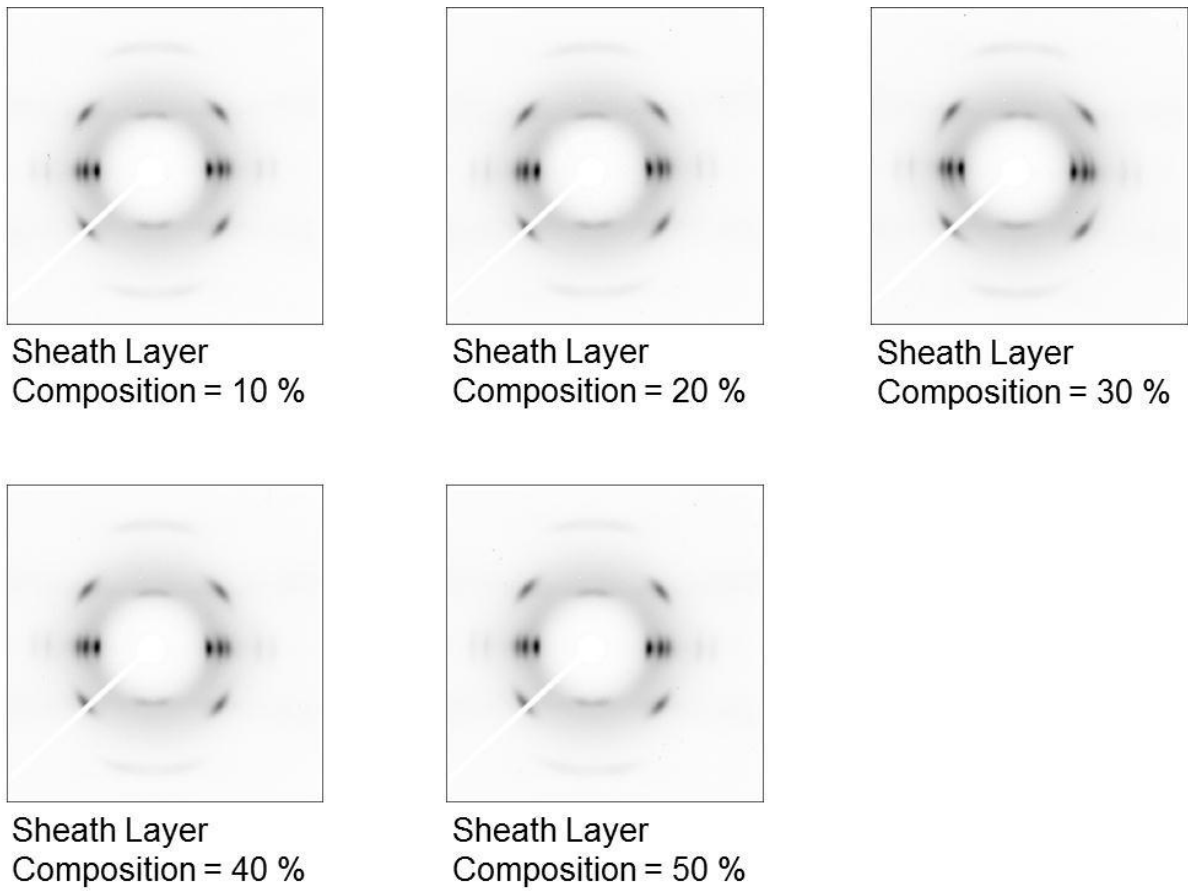
**Figure 6-5** Variation of the estimated tensile modulus of the sheath component of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with sheath IPP content and sheath layer composition.



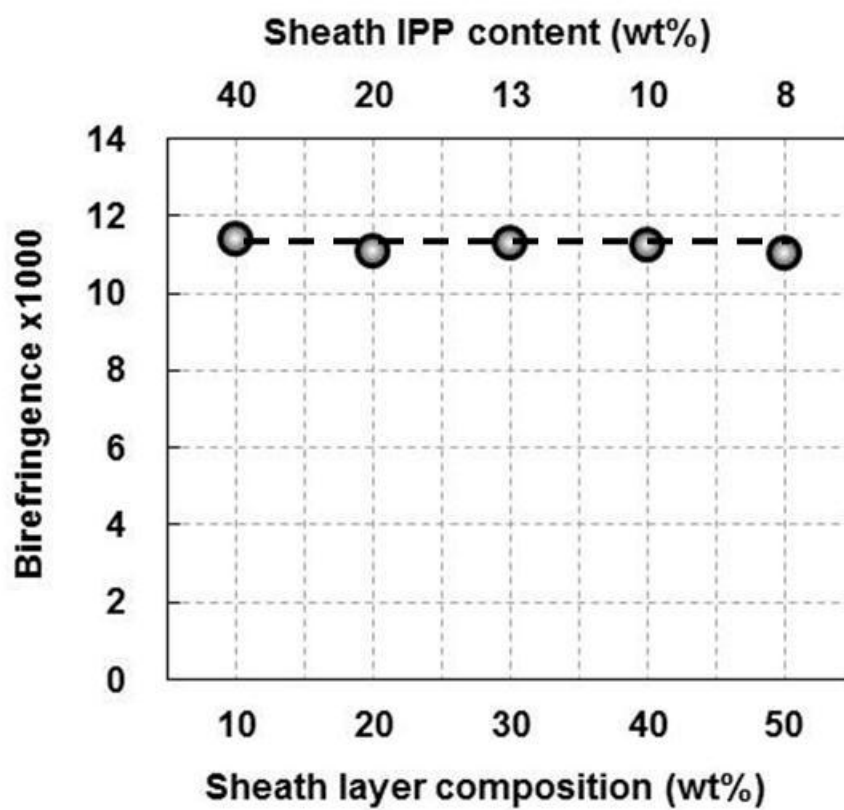
**Figure 6-6** Variation of tensile strength of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with sheath IPP content and sheath layer composition.



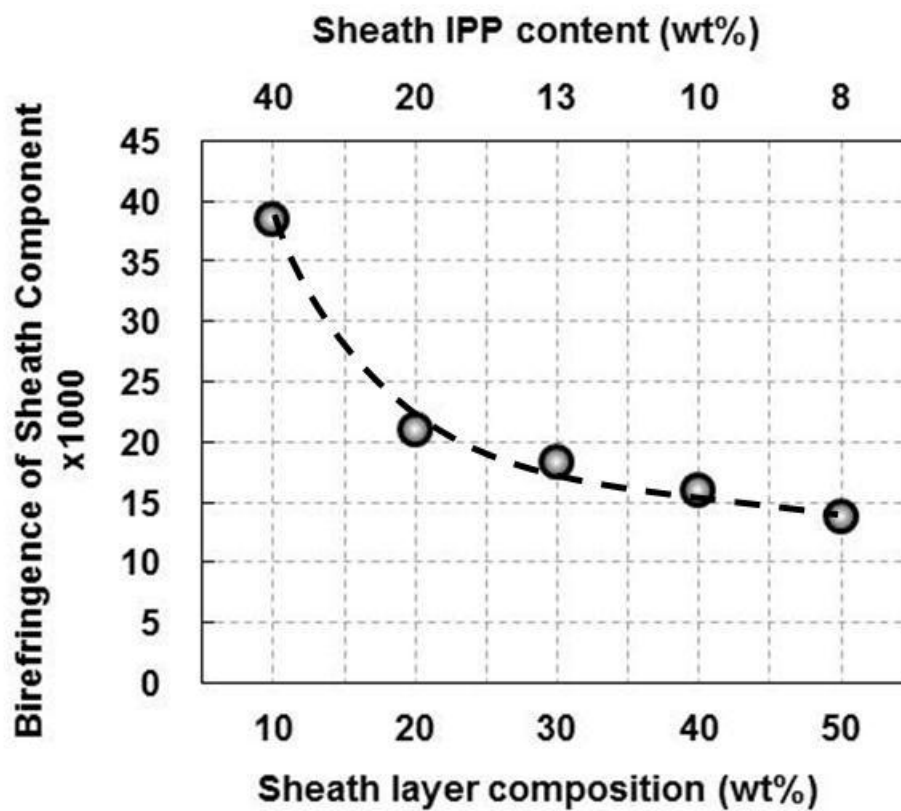
**Figure 6-7** Variation of strain at break of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with sheath IPP content and sheath layer composition.



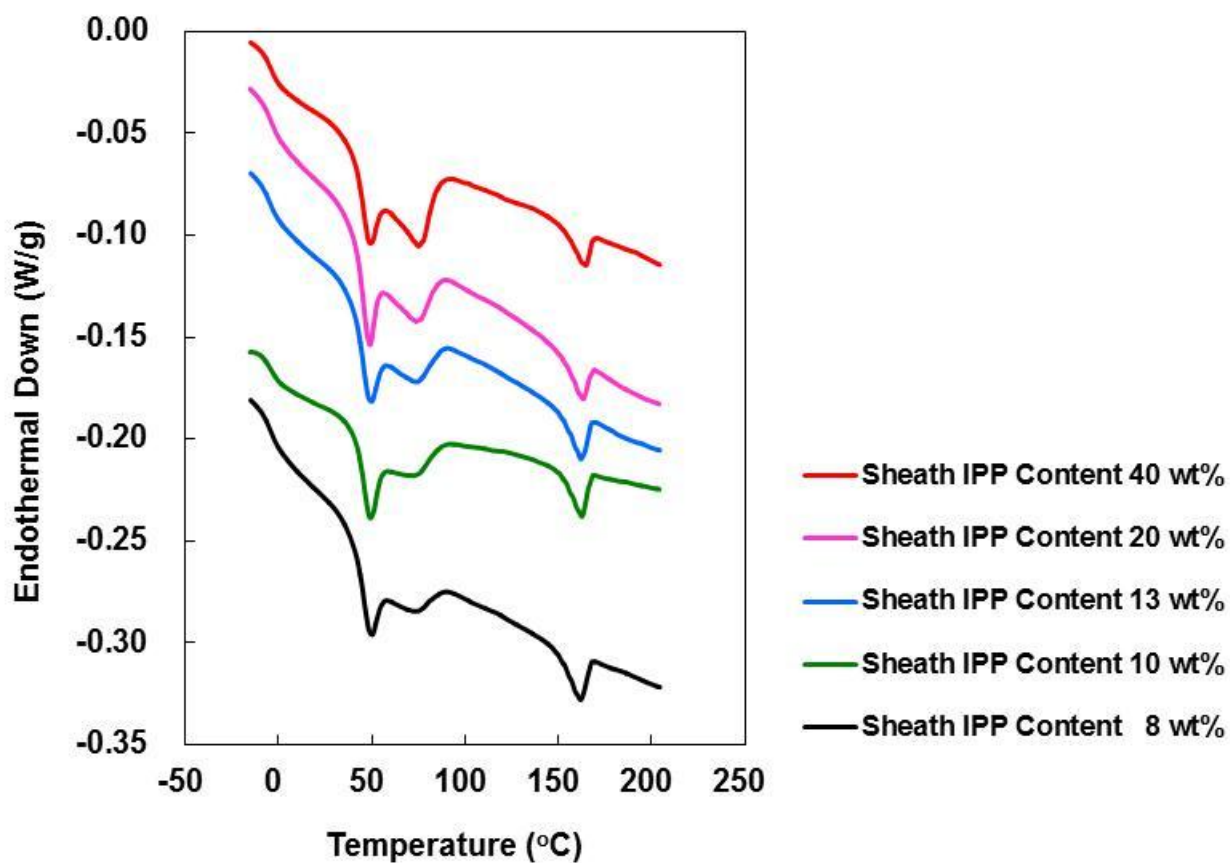
**Figure 6-8** Wide-angle X-ray diffraction patterns of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers of five different sheath layer composition.



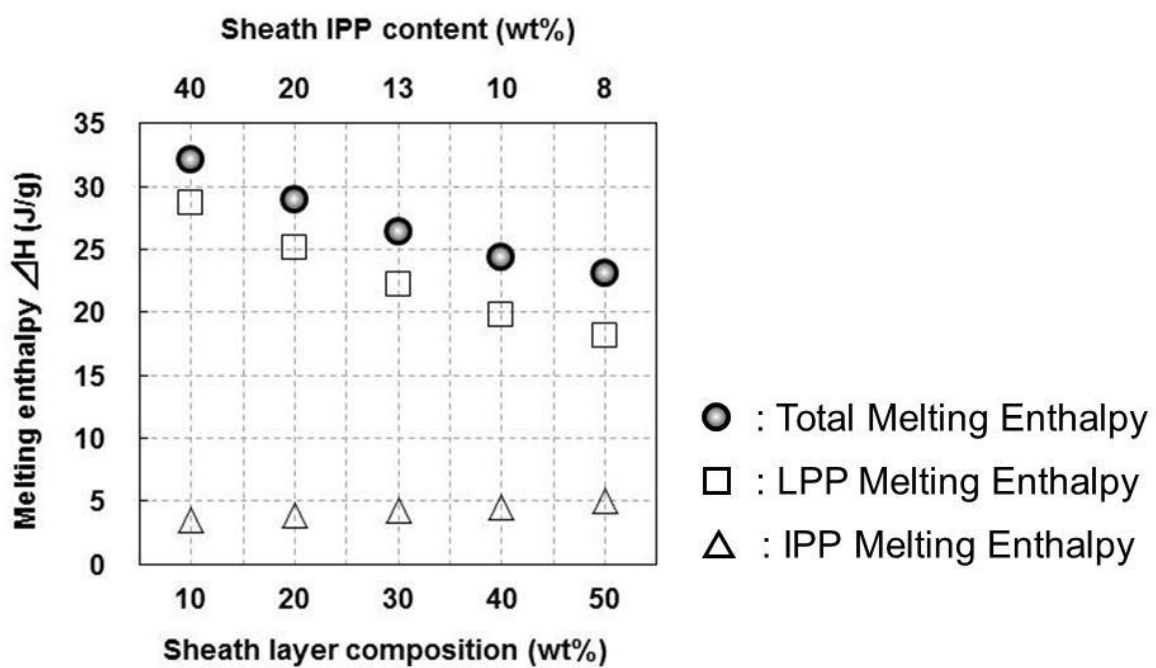
**Figure 6-9** Variation of overall birefringence of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with sheath IPP content and sheath layer composition measured under polarizing microscope at the center of individual fiber.



**Figure 6-10** Variation of birefringence of sheath layer of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with sheath IPP content and sheath layer composition. Birefringence of the sheath layer was estimated assuming the constant birefringence in the core.



**Figure 6-11** DSC thermograms of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers of five different sheath IPP contents.



**Figure 6-12** Variations of heat of fusion of LPP, IPP and total components of as-spun IPP/LPP bicomponent fibers with sheath IPP content and sheath layer composition.

## 第7章 低立体規則性ポリプロピレンを用いた弾性スパンボンド不織布の工業化検討

### 7-1 緒言

不織布製おむつ、生理用品、衛生製品、医療向け素材、スポーツ用品等の各種用途において、特に伸縮性能が求められる部材の製造は、ウレタンゴム糸と不織布の複合化や、SBSやSEBSなどの架橋ポリマーを用いた弾性フィルムと不織布の多層構造化などが主流となっている。これらの材料は非常に優れた伸縮性能を有する反面、原材料コストが高い、製造工程が複雑化するなどの課題がある。

近年、これらの課題を解決すべく、オレフィン系エラストマーを用いた弾性繊維及び弾性不織布の開発が活発化している。特に使い捨ておむつや生理用品等は、直接身体に接触させて使用されるため、身体への良好な装着感や装着後の身体の動きやすさなどの観点から、適度な伸縮性、及び弾性回復性が要求されている。

このような市場性を背景に、組成分布を均一に制御した低立体規則性を有するポリプロピレンを用い、スパンボンド法による弾性不織布の検討を行ってきた。この弾性不織布は、低立体規則性ポリプロピレン(LPP)を主成分とするため結晶化が遅く、成形中にエンボスロールへの付着・巻込まれが発生し易いという問題点があった。一方、高立体規則性ポリプロピレン(IPP)組成を増加することで結晶化を加速することが可能となったが、弾性回復性を損なうというデメリットが生じた<sup>1)</sup>。

第4～6章の検討から、LPPを用いた弾性繊維の熔融紡糸において、繊維の構造を複合繊維化し、芯成分はLPP単一、鞘成分に結晶化促進材としてIPPを少量添加したLPP/IPPブレンドとし、その芯鞘比率を適宜調整することにより、紡糸性と弾性回復性のバランスに優れる繊維が得られる事を見出した。

一方、スパンボンド不織布成形においては、近年繊維の複合紡糸を目的とし、複合型口金や紡糸装置の開発が進められてきた。複合型紡糸装置では、特に口金の設計、超高密度のスピナレットホール設計など高度の技術が求められた。最近、様々な口金構造の複合紡糸型スパンボンドウェブの開発が欧米で活発化している<sup>2)</sup>。

このような背景から、不織布を構成する繊維を芯鞘の複合繊維化し、その鞘成分に高立体規則性ポリプロピレンを添加することにより、成形性と弾性回復性のバランスに優れる不織布の開発を行ってきた<sup>3)~7)</sup>。本章では、ライコフィル社のスパンボンド第4世代機 REICOFIL4を用いて、芯鞘型複合繊維のスパンボンド不織布成形を行った結果について述べる。本検討は、熔融紡糸実験で得られた知見を踏まえ、芯鞘繊維組成を制御し、成形性と弾性回復特性のバランスに優れるスパンボンド不織布成形の工業化を目的としたものである。

## 7-2 実験

### 7-2-1 試料

不織布成形には、5, 6章で使用した低立体規則性ポリプロピレン (LPP) と、高立体規則性ポリプロピレン (IPP: Y2000GP, (株) プライムポリマー) を用いた。本章においても、LPP を基準試料とし、IPP を LPP の結晶化促進材として用いた。使用した樹脂の重量平均分子量 (Mw), 多分散度 (Mw/Mn), 熔融粘度 (MFR), および融点 (Tm) を Table 7-1 に示した。

Table 7-1 Typical properties of LPP and IPP

Sample Code	Mw	Mw / Mn	MFR (g/10min)	Tm (°C)
LPP	$1.2 \times 10^5$	2.0	60	70
IPP	$2.4 \times 10^5$	5.0	20	165

### 7-2-2 スパンボンド不織布成形機

不織布の成形には、ライコフィル社のスパンボンド第4世代機 REICOFIL4を用いた。Figure 7-1 に示したように、スパンボンド不織布製造装置は、2機の押出機、ダイ (ノズル径0.6 mm, ノズル孔数6800 hole/m)、加圧冷却システム (キャビンシステム)、延伸チャンバ、サクシジョンブローア、コンベアベルト、エンボスロールおよび巻取り機から構成されている。

ここで、キャビンシステムとは紡糸線で繊維を延伸する役割を果たすものである。ダイ直下のキャビン加圧エアは空気抵抗を生み出す加圧された冷却エアであり、キャビン内に加圧空気を導入し、絞り板の狭いクリアランスにて高速の気流を生み出す。この気流と熔融繊維の速度差より生じる空気抵抗により、繊維が細化する。また、ベルトコンベア下に配置されたサクシジョンブローアはキャビンシステムにより吹き付けられた繊維が飛び散らないように、吸引力により不織布をベルト上に吸い付ける役割を果たす。この製造法は空気取込み口 (キャビン圧力) とサクシジョンブローアの開放口がエアの入り口と出口になっており、加圧エアの能力を最大限に生かすようになっている<sup>8),9)</sup>。

### 7-2-3 弾性不織布の成形

弾性不織布の成形には、7-2-2で述べたライコフィル社のスパンボンド第4世代機 REICOFIL4を用いた。2機の押し出し機にて、芯成分、鞘成分の樹脂原料をそれぞれ熔融し、ギアポンプにて目的の繊維組成になるよう樹脂流量を調整した。これら2成分の熔融樹脂をダイ内で合流させ、樹脂温度220 °C, 単孔吐出量0.5 g/min/holeで原料を吐出させた。吐出させた原料をキャビン圧力3,000~4,000 Paで50~90 m/minのライン速度で移動しているベルト面に繊維を積層し、70~80 °Cに加熱したエンボスロールでエンボス加工し、巻取りロールに巻取り単層不織布を得た。

ここで、不織布を構成する繊維の構造は、LPP / IPPブレンドからなる単繊維構造と、及び芯成分にはLPPのみを、鞘成分にはLPP / IPPブレンドを用いた芯鞘型複合繊維構造とした。複合繊維の組成については、第5章と同様、鞘成分のIPP添加量を10 wt%とし、芯/鞘比率を90 wt%/10 wt%～50 wt%/50 wt%の範囲で調整した。従って、繊維全体におけるIPP含量は1～5 wt%となる。Table 7-2に成形した繊維組成を示した。

**Table 7-2** Sheath/core component and overall IPP content of as-spun fibers

Sample Code	Fiber type	Sheath layer composition (wt%)	Sheath IPP content (wt%)	Overall IPP content (wt%)
Blend-15		-	-	15
Blend-10	Blend	-	-	10
Blend-5		-	-	5
Bico-5		50	10	5
Bico-3	Bicomponent	30	10	3
Bico-2		20	10	2
Bico-1		10	10	1

#### 7-2-4 弾性回復率測定

得られた不織布から、機械方向（MD）とそれに垂直方向（CD）の長さ200 mm×幅25 mmの試験片を作成した。引張試験機（SHIMADZU Corporation, Autograph AG-I）を用いて、不織布のヒステリシス曲線の測定を行った。初期長 $L_0$ を100 mmに設定し、引張速度300 mm/minで100%伸長した後、直ちに300 mm/minで戻し、再び100 %伸長した際に、応力が0から立ち上がるひずみ $L$ を測定し、式(7-1)を用いて弾性回復率を算出した。更に、この伸縮変形を10回繰り返す、それぞれの弾性回復率を測定した。

$$Elastic Recovery (\%) = \left(1 - \frac{L}{L_0}\right) \times 100 \quad (7-1)$$

#### 7-2-5 伸長状態における応力緩和

得られた不織布から、機械方向（MD）とそれに垂直方向（CD）の長さ200 mm×幅25 mmの試験片を作成した。引張試験機（SHIMADZU Corporation, Autograph AG-I）を用い、初期長を100 mmに設定し、引張速度300 mm/minで100%伸長した。その後100 %伸長状態で保持し、時間経過における張力変化を測定した。また、所定の時間で緩和させた後、直ちに300 mm/minで戻し、再び100 %伸長した際に、応力が0から立ち上がるひずみ $L$ を測定し、式(7-1)を用いて弾性回復率を算出した。

### 7-2-6 熱収縮率測定

得られた不織布から MD と CD 方向の長さ 200 mm×200 mm の試験片を作成し、40, 50, 60 °C のオーブンで 1 時間熱処理した。熱処理後の試験片の MD 方向, CD 方向それぞれの長さ  $L_x$ ,  $L_y$  を測定し、式(7-2), (7-3)を用いて熱収縮率を算出した。

$$\text{Heat Shrinkage Ratio of MD (\%)} = \left(1 - \frac{L_{MD}}{200}\right) \times 100 \quad (7-2)$$

$$\text{Heat Shrinkage Ratio of CD(\%)} = \left(1 - \frac{L_{CD}}{200}\right) \times 100 \quad (7-3)$$

### 7-2-7 小角エックス線散乱 (SAXS) 測定

X 線発生装置 (Rigaku 社製 ultraX 18HF) を用い、不織布の小角 X 線散乱 (WAXS) 像を撮影した。X 線の出力は電圧 50 kV, 電流 300 mA とし、イメージングプレート型検出器を用いて照射時間 60 分で散乱像を得た。

### 7-2-8 示差走査熱量計 (DSC) 測定

不織布の熱物性を DSC 装置 (PERKIN ELMER 社製 DSC 8500) を用いて測定した。窒素ガス雰囲気下で昇温速度 10 °C/min で -40~230 °C まで昇温した。DSC 曲線を解析して得た結晶融解熱量 ( $\Delta H$ ) から式(7-4)を用いて結晶化度 ( $X_c$ ) を算出した。ここで  $\Delta H^*$  は PP の完全結晶の結晶融解熱量を示し、209 J/g とした<sup>10)</sup>。

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H^*} \times 100 \quad (7-4)$$

## 7-3 結果と考察

### 7-3-1 ブレンド繊維からなる不織布の成形性と物性

ブレンド繊維からなる不織布は、IPP を 5~15 wt% 添加することにより、安定的な紡糸、成形が可能であったが、IPP 添加量を 5 wt% 未満とすると、紡糸線で繊維同士が融着するローピング現象や、不織布がエンボスロールに巻き付いてしまうなどの成形不良が起こり、成形できないことが分かった。

ここで Figure 7-2 に、弾性回復率測定により得た Blend-15, Blend-10, Blend-5 の不織布のヒステリシス曲線をそれぞれ示した。IPP 含量に因らず、繊維の伸長時におけるヒステリシス曲線の挙動は、1 回目と 2 回目で大きく異なることが確認された。特に 1 回目の伸長時には降伏が生じるため、上に凸の挙動を示したが、2 回目以降の伸長では下に凸のゴム弾性的な挙動を示した。

ヒステリシス曲線の挙動への IPP 含量効果に着目すると、IPP 含量の増加に伴い初期の張力の立ち上がりが大きくなったことから、高結晶性成分添加による繊維の初期弾性率の向上が起因していることが示唆される。また、IPP 含量の増加に伴い、張力レベルも高くなることが確認された。一方、MD 方向と CD 方向の挙動を比較すると、張力レベルは MD 方向の方が非常に高く、大きな異方性を示すことが分かる。これは捕集ネットの進行方向に糸が配向するからである。得られたヒステリシス曲線の解析結果から、Figure 7-3 に、添加した IPP 含量に対する弾性回復率変化を示した。IPP 含量の増加に伴い弾性回復率は低下する傾向を示した。一方、同じ IPP 添加量における MD 方向と CD 方向で比較すると、ヒステリシス曲線の張力レベルは大きく異なるにもかかわらず、弾性回復率は同程度の値を示した。

### 7-3-2 芯鞘型複合繊維化が不織布の成形性、物性に及ぼす効果

7-3-1 の結果から、IPP 含量の少量化による高い弾性回復特性の改良が可能となるが、一方で成形性が低下し、特に IPP 含量が 5 wt%未満では成形できないことが分かった。そこで、成形性と弾性回復特性をバランスするため、第 5 章の知見を応用し、Table 7-2 に示した組成の芯鞘型複合繊維からなる弾性不織布の成形を行った。

鞘成分に IPP を 10 wt%添加することにより、ブレンド繊維系では成形することができなかった 5 wt%未満の IPP 含量においても、紡糸線でのローピング現象やエンボスロールへの巻き付きを起こすことなく安定的な不織布成形が可能となることが分かった。このことから、不織布を構成する繊維の表面に高結晶性成分を添加することにより、繊維表面の結晶化が促進され、成形性が改良できることが示唆された。

ここで Figure 7-4 に、添加した IPP 含量に対する弾性回復率変化を示した。IPP 含量の増加に伴い弾性回復率は低下する傾向を示した。特に、繊維を芯鞘構造とすることで 80 %以上の高い弾性回復率を有した不織布が得られることが分かった。

### 7-3-3 連続伸縮による弾性回復率の変化に繊維組成が及ぼす効果

ここでは、不織布を 10 回連続で伸縮させることにより、連続伸縮による弾性回復率の変化を評価した。Figure 7-5 に Blend-5, Bico-5, Bico-2 のヒステリシス曲線を示した。繊維組成に因らず、不織布の伸長時におけるヒステリシス曲線は、伸縮を繰り返すことで張力の立ち上がり点のひずみ値が大きくなり、弾性回復率が低下することが確認された。Figure 7-6 に伸縮回数に対する弾性回復率変化を示した。同じ IPP 含量であっても芯鞘型複合繊維化することにより、伸縮回数に対する弾性回復率の低下率が小さくなることが分かる。更に鞘成分を薄くし、IPP 含量を少量化することにより、伸縮回数に対する弾性回復率の低下を抑制可能となった。

### 7-3-4 伸長状態における張力緩和に繊維組成が及ぼす効果

ここでは、不織布をひずみ100%まで、引張速度300 mm/minで引張り、ひずみ100%の伸長状態

で状態保持したまま張力の時間変化を測定した。測定には、Blend-5, Bico-5, Bico-2の3種の不織布を用いた。測定結果を解析し、Figure 7-7にひずみ100 %に到達した瞬間の張力を100 %としたときの、緩和時間に対する張力の相対値変化を示した。緩和開始直後から張力は50 %以下まで急激に低下し、最終的に張力の低下率は飽和する傾向を示した。繊維の組成に着目すると、繊維を複合繊維化し、IPP含量を少量化することにより伸長状態での緩和時間に対する張力の低下を抑制することが可能となったことが分かる。次に、Figure 7-8に緩和時間に対する弾性回復率変化を示した。伸長状態での緩和時間が長くなるに伴い、弾性回復率は低下する傾向を示した。繊維の組成に着目すると、繊維を複合繊維化しIPP含量を少量化することにより、同じ緩和時間における弾性回復率は高い値を示し、緩和時間に対する弾性回復率の低下率も小さくなることが分かった。

### 7-3-5 不織布の熱収縮変形に繊維組成が及ぼす効果

保管環境が高温である場合、弾性不織布はMD方向に収縮変形を起こすため、寸法変化、皺の発生、紙管潰れなどのトラブルに繋がる可能性がある。ここでは、これらの課題を解決するため、環境温度や熱処理時間と収縮変形の関係について検討し、繊維組成制御による熱収縮変形の抑制を試みた。

Figure 7-9に、Blend-5を50 °Cで熱処理したときの熱処理時間に対する熱収縮率変化を示した。加熱後直ちにMD方向に熱収縮が起こり、15分程度で収縮変形が完了することが分かる。また、CD方向に収縮変形は見られず、1 %程度の熱膨張が確認された。次に、Blend-5について40, 50, 60 °Cでそれぞれ1時間熱処理したときの収縮率変化を測定した。Figure 7-10に、熱処理温度に対するMD方向の収縮率変化を示した。熱処理温度40 °Cでは熱収縮変形は見られなかったが、熱処理温度50 °C以上では熱収縮変形を起こし、熱処理温度60 °Cでは50 °Cの3倍近い収縮率を示した。第4章で示したFigure 4-18から、40 °Cを超えると、LPP繊維の熱収縮応力は急激に増加することが分かっている。また、不織布を構成する繊維は、コンベアの流れるMD方向に配向する。このため、50, 60 °Cで熱処理することで、Blend-5はMD方向に収縮変形したのだと考えられる。ここで、熱収縮変形に伴う構造変化を調べるため、室温 (25 °C) , 40, 50, 60 °Cで1時間熱処理したBlend-5についてSAXS測定を行った。Figure 7-11に各熱処理温度におけるSAXS像を示した。室温で保管した不織布は、子午線方向に2点のスポット反射が確認できることから、不織布が高配向状態であることが分かる。一方、高温で熱処理温することで、散乱像は2点像からリング状に変化し、不織布の配向が緩和していることが確認できる。SAXS像から方位角方向 ( $\phi = 0 \sim \pi/2$ ) の散乱強度分布を解析し、Hermansらの式(7-5), (7-6)を用いて不織布の配向度 ( $f$ ) を算出した。更に、Braggの式(7-7)を用いて長周期 ( $d$ ) を算出した。ここで、 $N$ は散乱強度を、 $\lambda$ はX線の波長 (1.54178 Å) を示す。

$$f = \frac{3\langle \cos^2\phi \rangle - 1}{2} \quad (7-5)$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} N(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} N(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad (7-6)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7-7)$$

Figure 7-12に熱処理温度に対する配向度変化と熱収縮率変化を示した。熱処理温度の高温化に伴い配向度は低下する傾向を示した。40～60 °Cに着目すると、熱収縮率の増加に伴い配向度が低下する傾向を示したことから、熱収縮による不織布の異方性緩和が、配向度の低下に寄与していると考えられる。一方、25～40 °Cに着目すると、収縮変形していないにもかかわらず配向度が大幅に低下していることから、熱処理により不織布を構成する繊維の結晶配向が緩和したことが示唆される。一方、Figure 7-13に熱処理温度に対する長周期変化を示した。熱処理温度の高温化に伴い長周期は増加する傾向を示した。次に、Figure 7-14に各熱処理温度のDSC曲線を示した。LPP成分とIPP成分の融解ピークは、それぞれ50～80 °Cと165 °C付近に確認できる。特にLPP成分の融解挙動に着目すると、室温環境（25 °C）においては45 °C付近に1つの融解ピークを示したが、熱処理温度を高温化することにより、40 °C付近と40～70 °C付近に2つの融解ピークを示すようになった。特に熱処理温度の高温化により、高温側の融解ピーク温度が高くなる傾向を示した。Figure 7-15に熱処理温度に対する結晶化度変化を示した。熱処理温度の高温化に伴い結晶化度は低下する傾向を示した。これらのことから、40～60 °Cで熱処理することにより、非晶領域が広がり、長周期が増加したと考えられる。

熱処理した不織布の収縮率、SAXS、DSC測定結果から、40～60 °Cでの熱処理により、繊維の結晶配向が緩和し、LPPのラメラサイズや厚みなどの結晶構造が変化することで収縮変形が起きたと推察される。

ここで繊維組成が熱収縮率に及ぼす効果について検討した。Figure 7-16に、50、60 °Cで熱処理した場合のIPP含量に対する熱収縮率変化を示した。ブレンド繊維系に注目すると、IPP含量の増加に伴い収縮率が低下することが分かる。一方同じIPP含量（5 wt%）で比較すると、繊維を複合繊維化することにより熱収縮の抑制が可能となり、更にIPP含量1 wt%まで少量化しても、IPP含量5 wt%のブレンド繊維系の不織布と同程度の熱収縮率を示すことが分かった。

## 7-4 結言

本章では、4章～6章でのLPPを用いた弾性繊維の検討結果を応用し、成形性と弾性回復特性のバランスに優れたスパンボンド不織布の製造を試みた。不織布を構成するLPP繊維に高結晶性成分（IPP）をブレンドすることで、紡糸線でのローピングやエンボス工程でのロールへの巻き付き現象といった成形不良は解消できたが、一方で弾性回復率が低下してしまうことが分かった。そこで、繊維の構造を芯鞘型複合繊維とし、鞘成分にのみIPPを添加することにより、ブレンド

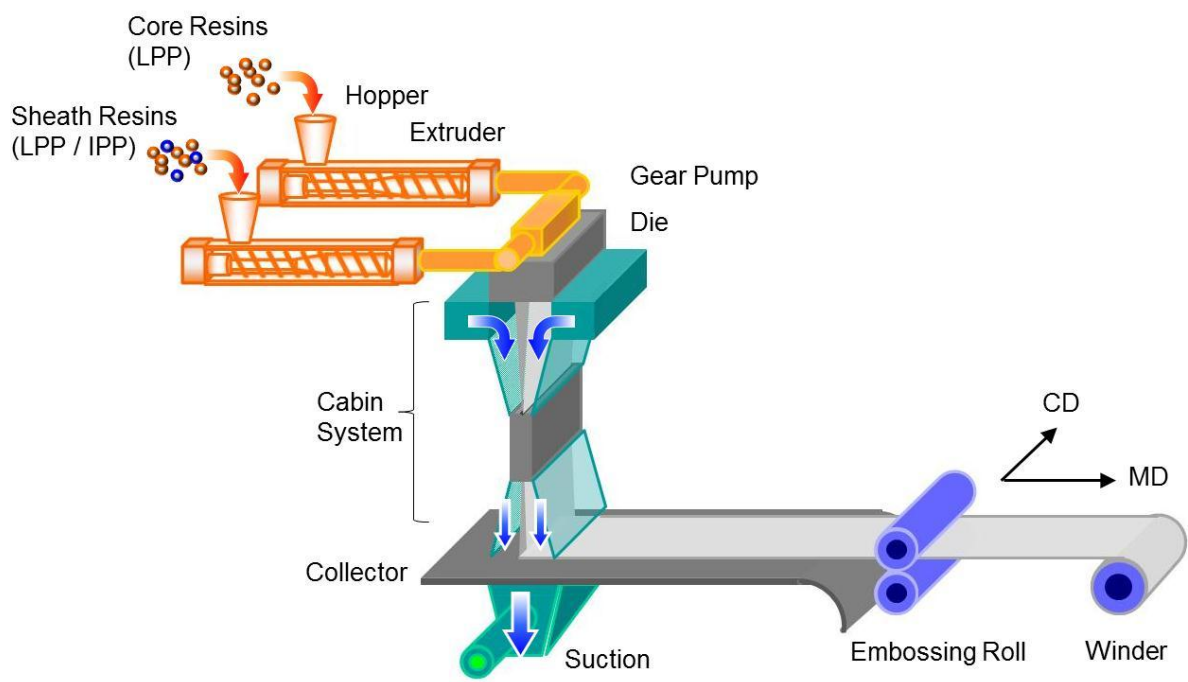
繊維では成形出来なかった少量の IPP 添加量でも、安定的な不織布成形が可能となった。更に、複合繊維化し IPP 添加量を少量化することにより、成形性を維持したまま 80%以上の高い弾性回復率を有する不織布が成形可能となった。

また、弾性不織布を芯鞘型複合繊維化することにより、連続伸縮や、伸長状態で長時間緩和による弾性回復率の低下率を抑制できることが分かった。更に、IPP が繊維表層に局在化しているため、同じ IPP 含量のブレンド繊維に比べ耐熱性にも優れ、高温環境下での収縮変形を抑制することも明らかとなった。

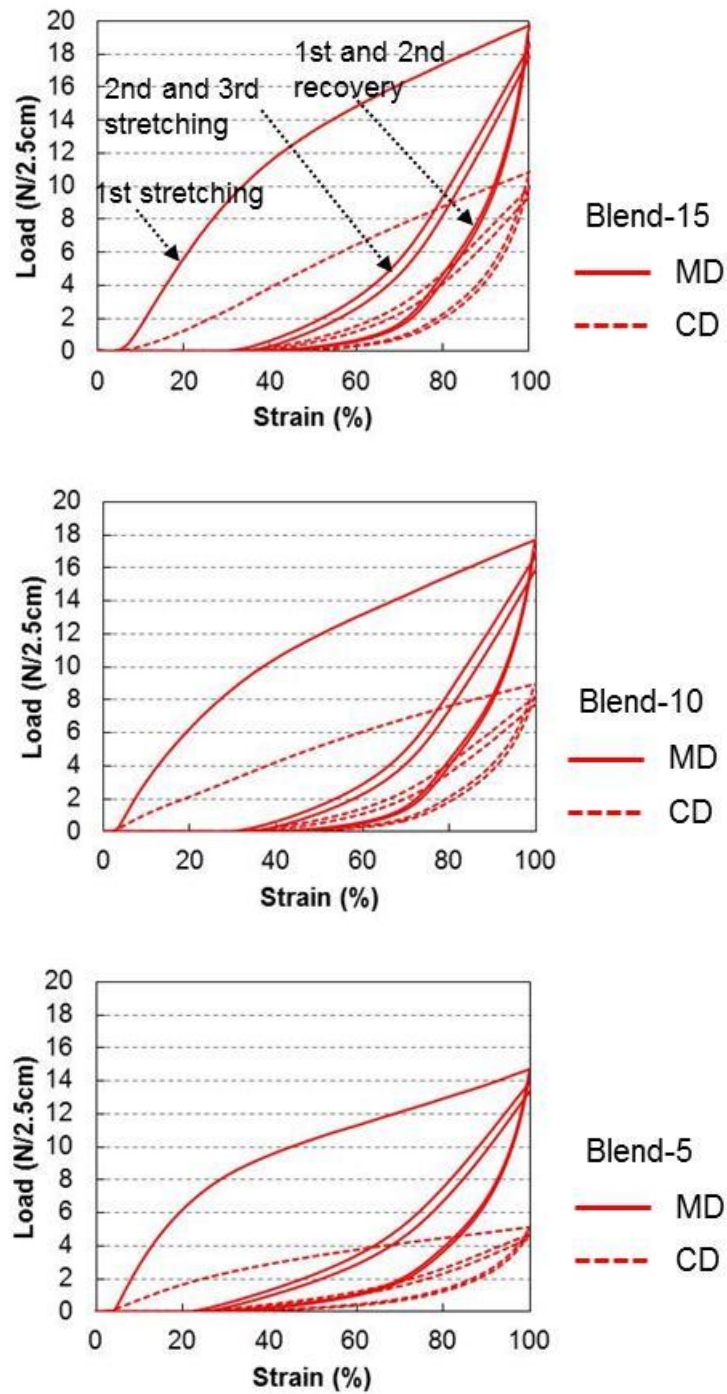
これらの結果から、低結晶性ポリプロピレン繊維を芯鞘型複合繊維化し、その鞘成分に高結晶性成分を添加することで、成形性、弾性回復特性、耐熱性のバランスに優れたспанボンド不織布の成形と工業化が可能となった。

## [参考文献]

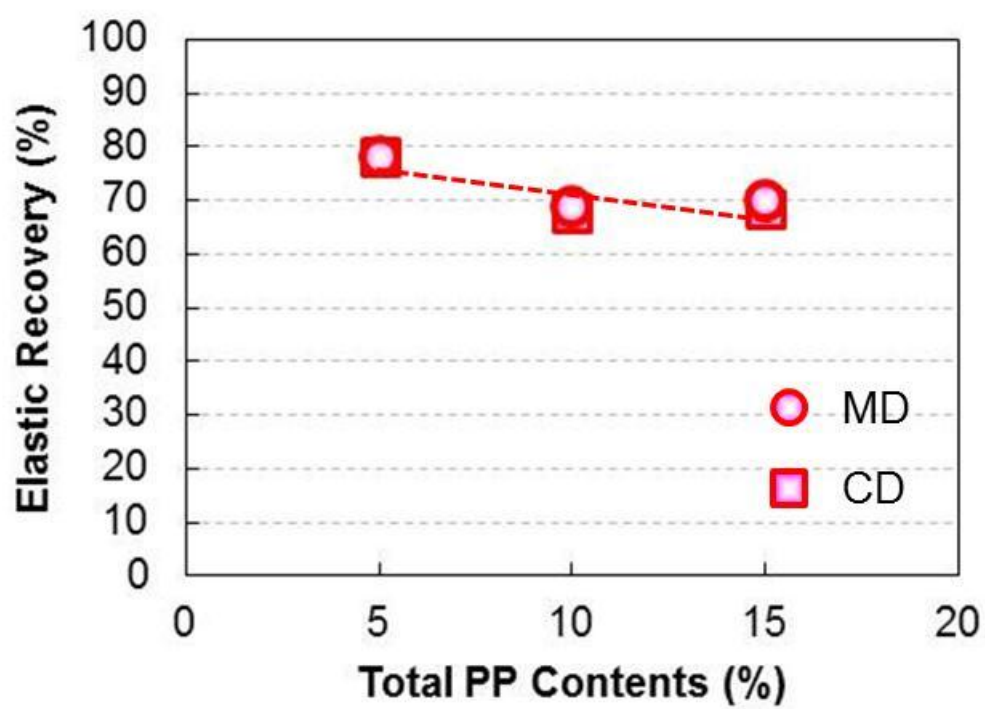
- 56) 田島武治, 金井俊孝, 武部智明, 南裕 : WO2006/051708 A1
- 57) 株式会社 東レリサーチセンター : 不織布の最新技術と用途展開, P.127-128 (2011), 株式会社黎明社
- 58) 武部智明, 南裕 : 高分子 59, 853-856 (2010)
- 59) 武部智明, 南裕, 金井俊孝 : 成形加工, 21, 202-207 (2009)
- 60) 武部智明, 南裕, 金井俊孝 : JP2009-209506A
- 61) 武部智明, 南裕, 金井俊孝 : JP2009-62667A
- 62) 武部智明 : 出光技報, 53 (2), 171-178 (2010)
- 63) REICOFIL : 技術資料「Spinbonding and Composite System」
- 64) Dr. Bernd Kunze, H.Geus, M.Baumeister, D.Frey, S.Sommer, B.Klünter : 技術資料「REICOFIL® Technology - the unique process for Spunlaid and Meltblown」, (2006)
- 65) J. Brandrup & E.H. Immergut, *Polymer Handbook (2nd Ed.)*, John Wiley & Sons, New York (1975), V-24.



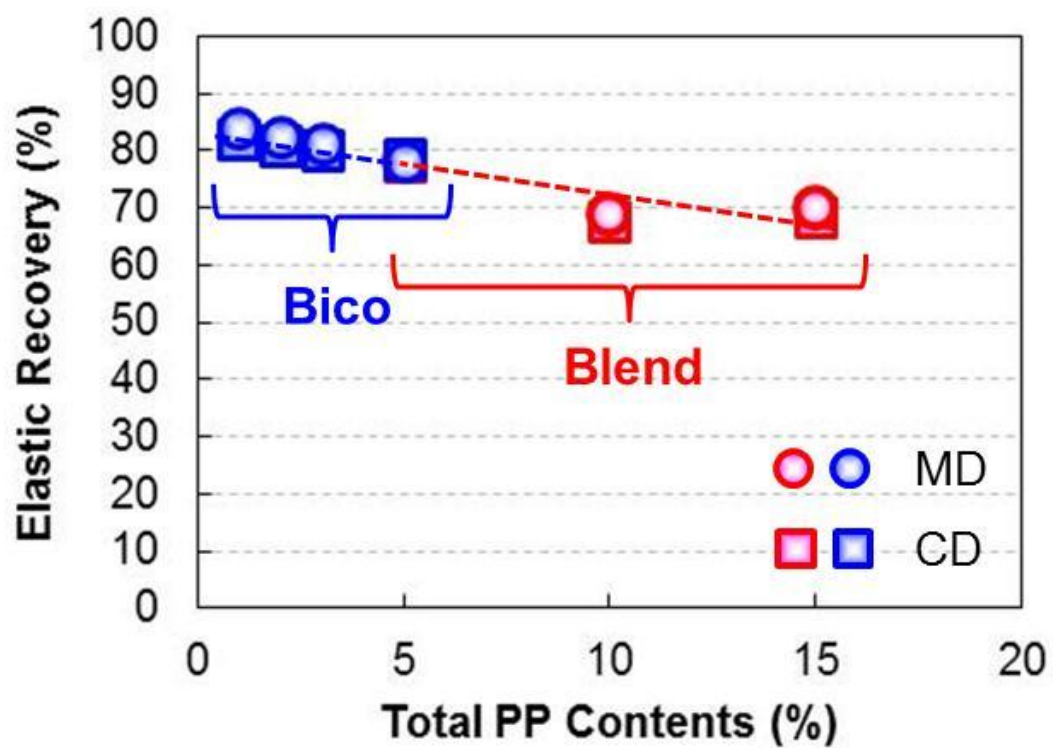
**Figure 7-1** Schematic illustration of bicomponent spunbond machine.



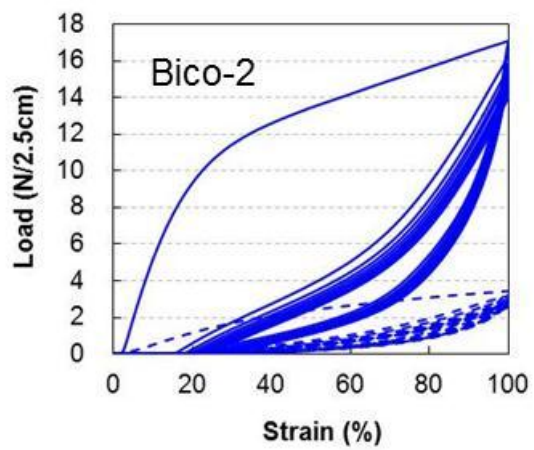
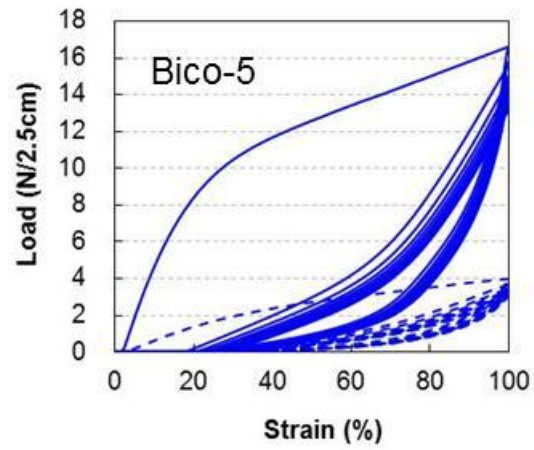
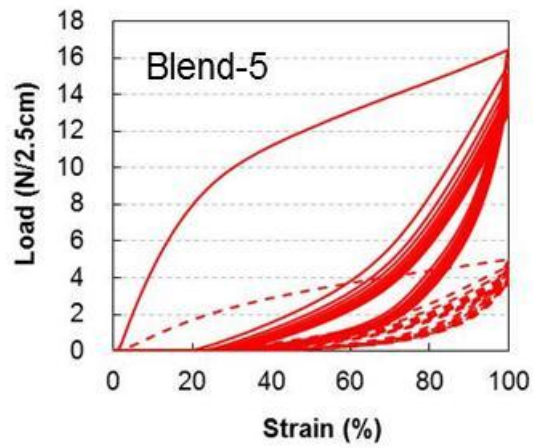
**Figure 7-2** Hysteresis curves for the first, second and third cycles of stretching and recovery of LPP/IPP blend nonwoven fabrics with the IPP content of 15, 10 and 5 wt%.



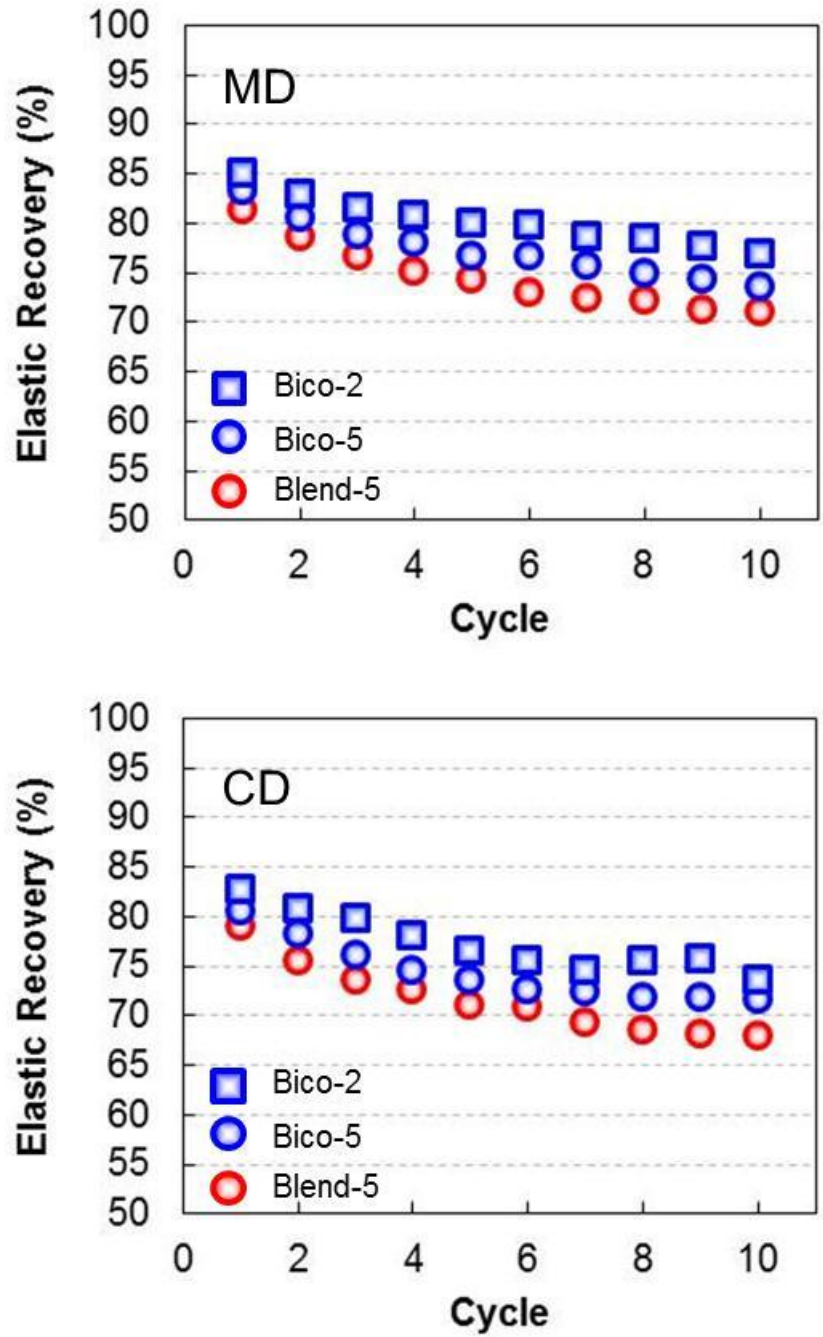
**Figure 7-3** Variation of elastic recovery of LPP/IPP blend nonwoven fabrics with total IPP content.



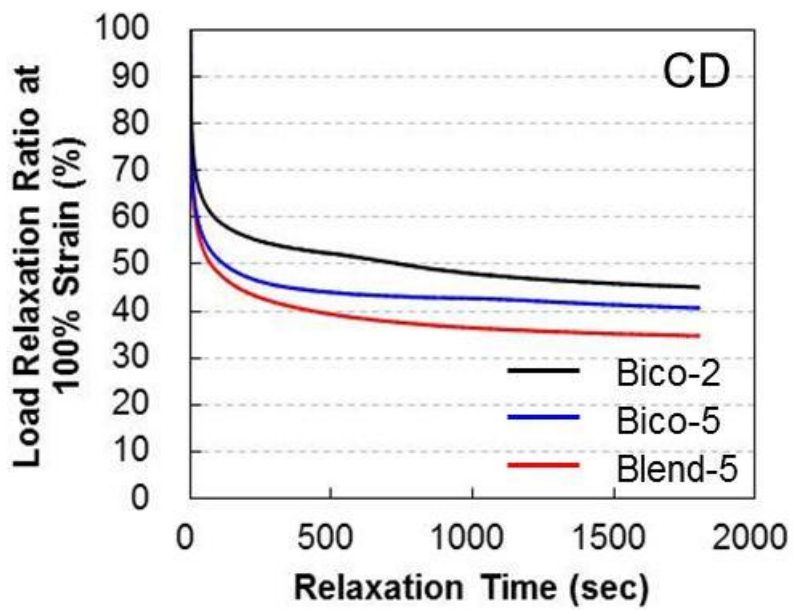
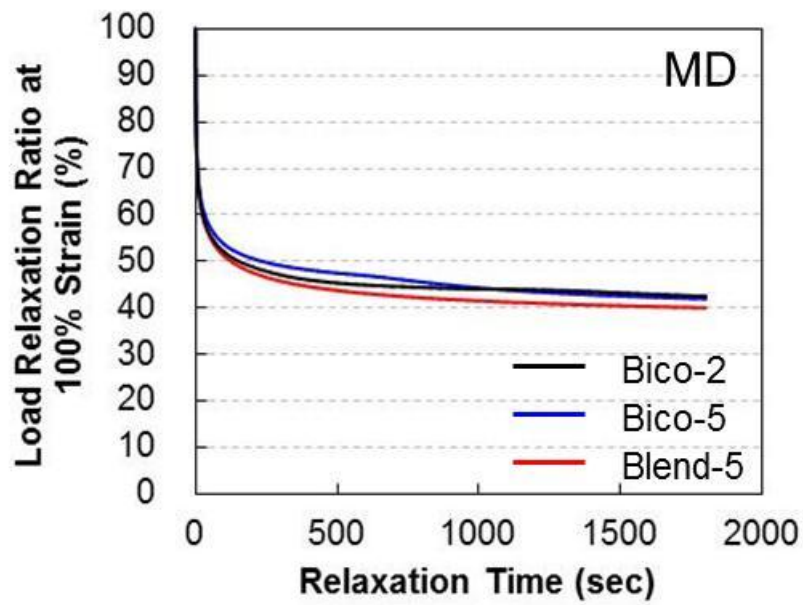
**Figure 7-4** Variation of elastic recovery of LPP/IPP blend and bicomponent nonwoven fabrics with total IPP content.



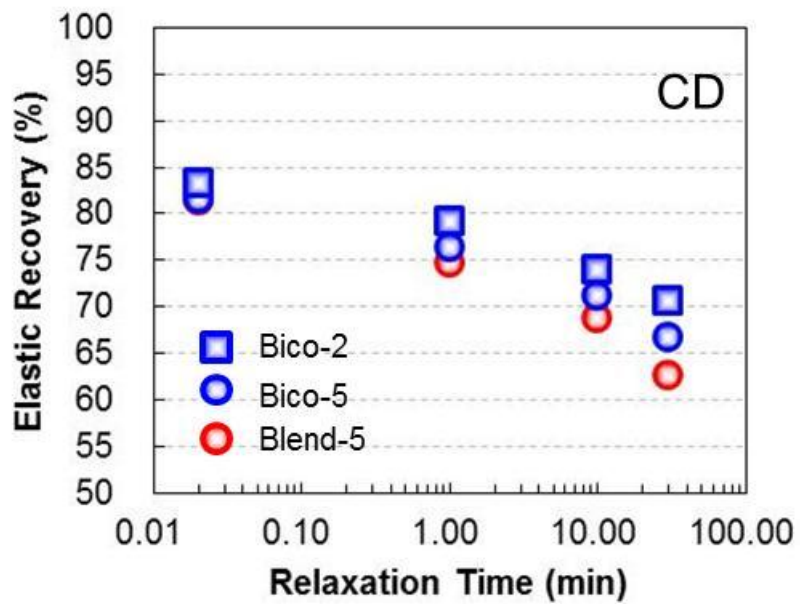
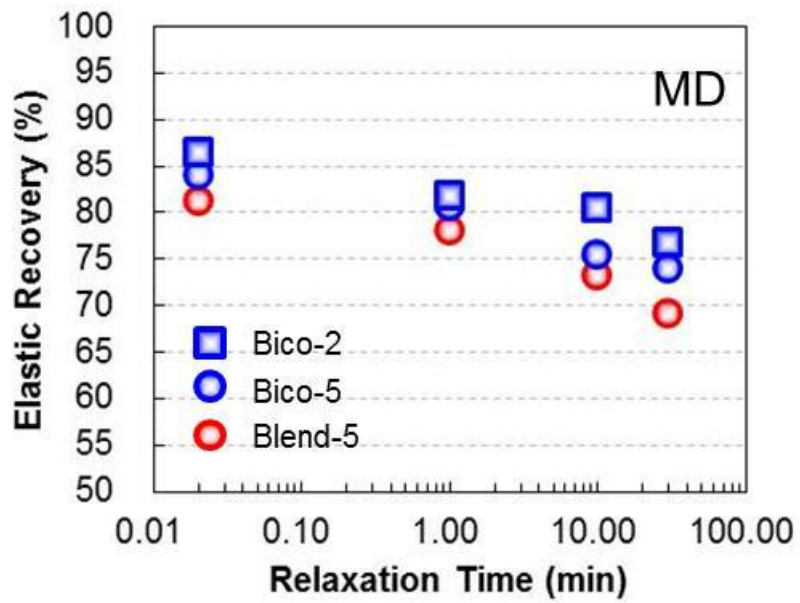
**Figure 7-5** Hysteresis curves for the 10 cycles of stretching and recovery of LPP/IPP blend and bicomponent nonwoven fabrics.



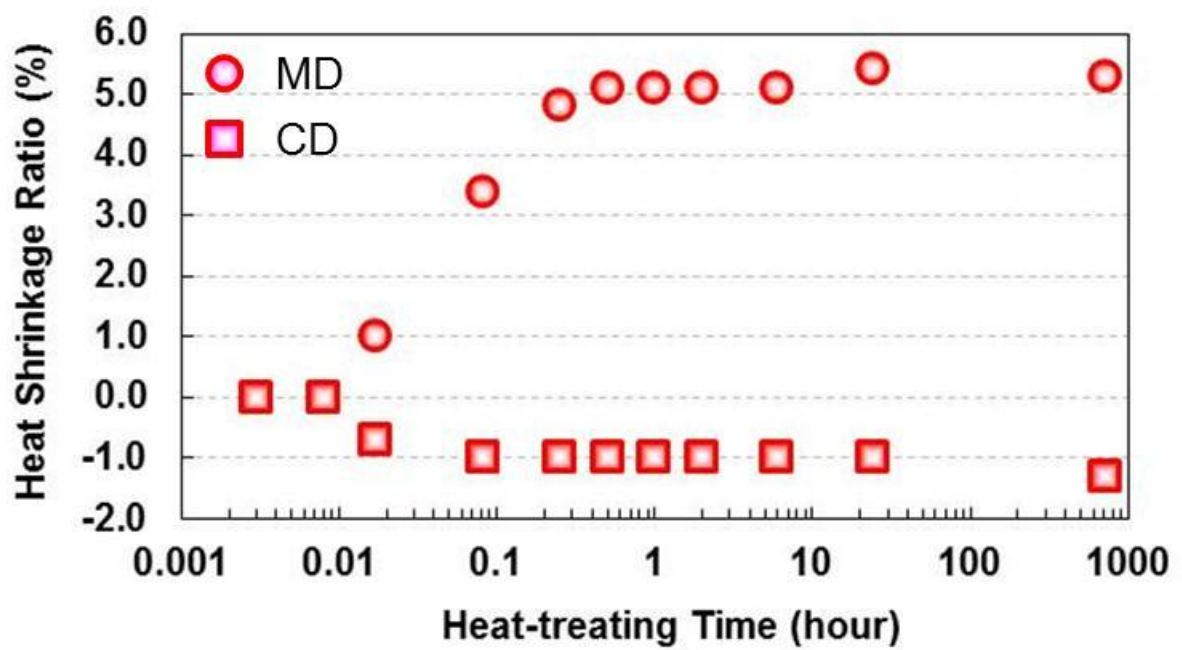
**Figure 7-6** Variation of elastic recovery of LPP/IPP blend and bicomponent nonwoven fabrics with the cycles of stretching and recovery.



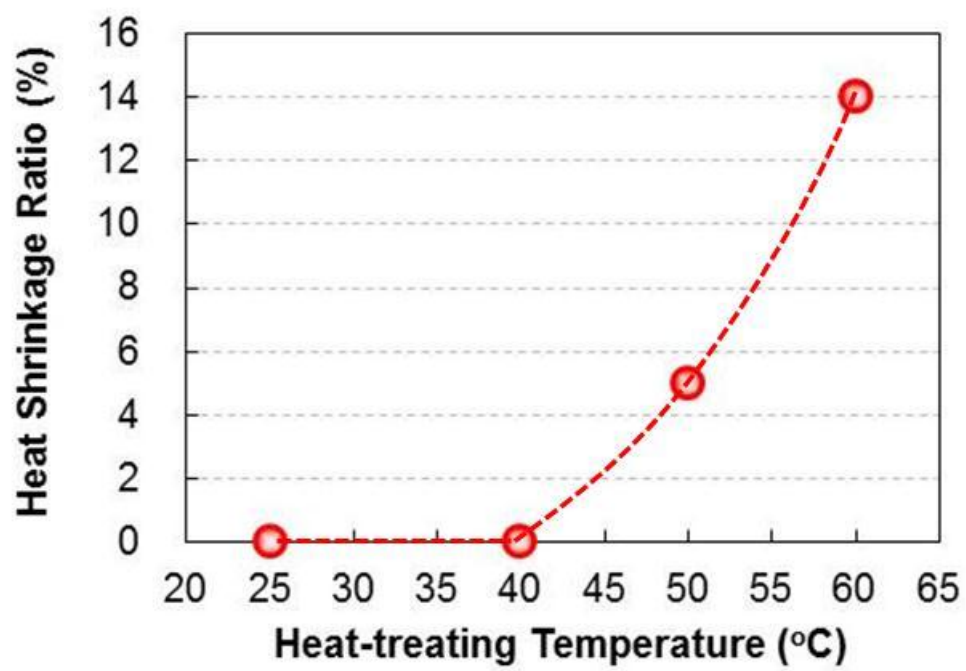
**Figure 7-7** Load relaxation ratio profiles of LPP/IPP blend and bicomponent nonwoven fabrics. Nonwoven fabrics were kept stretching at the strain of 100 %.



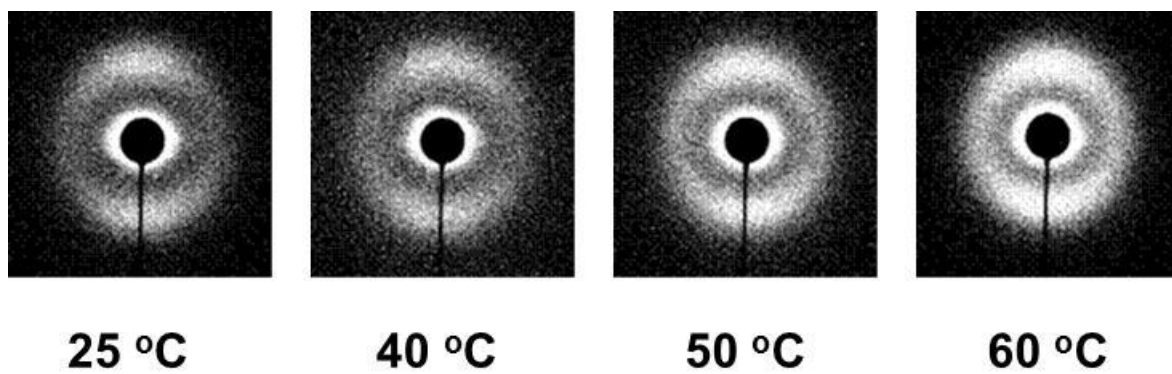
**Figure 7-8** Variation of elastic recovery of LPP/IPP blend and bicomponent nonwoven fabrics with relaxation time. Nonwoven fabrics were kept stretching at the strain of 100 %.



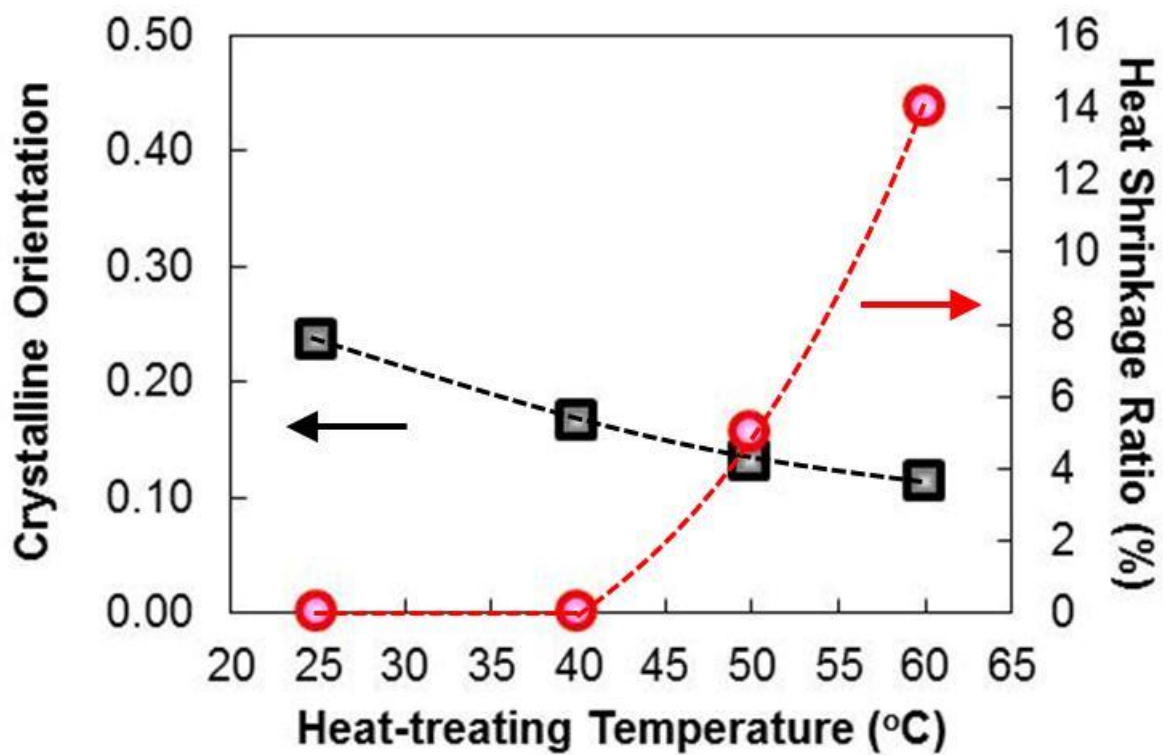
**Figure 7-9** Variation of heat shrinkage ratio of LPP/IPP blend nonwoven fabrics containing 5 wt% of IPP with heat-treating time at 50 °C.



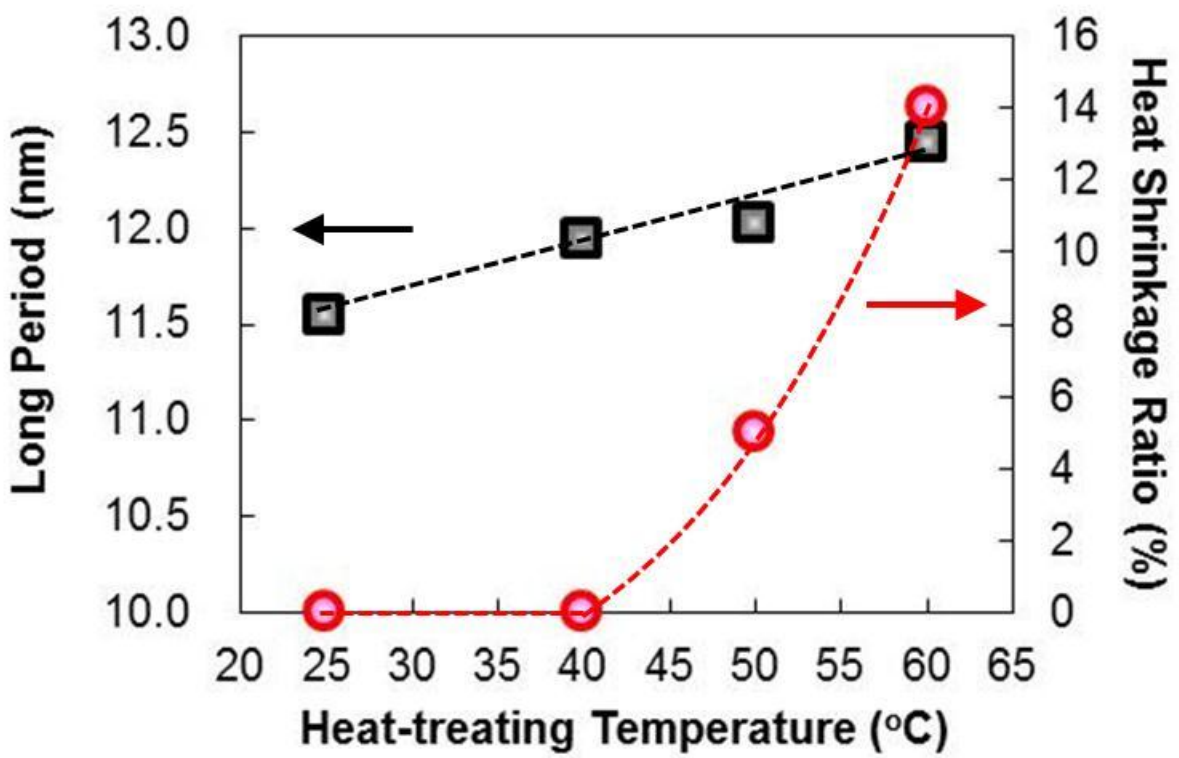
**Figure 7-10** Variation of heat shrinkage ratio of LPP/IPP blend nonwoven fabrics containing 5 wt% of IPP with heat-treating temperature.



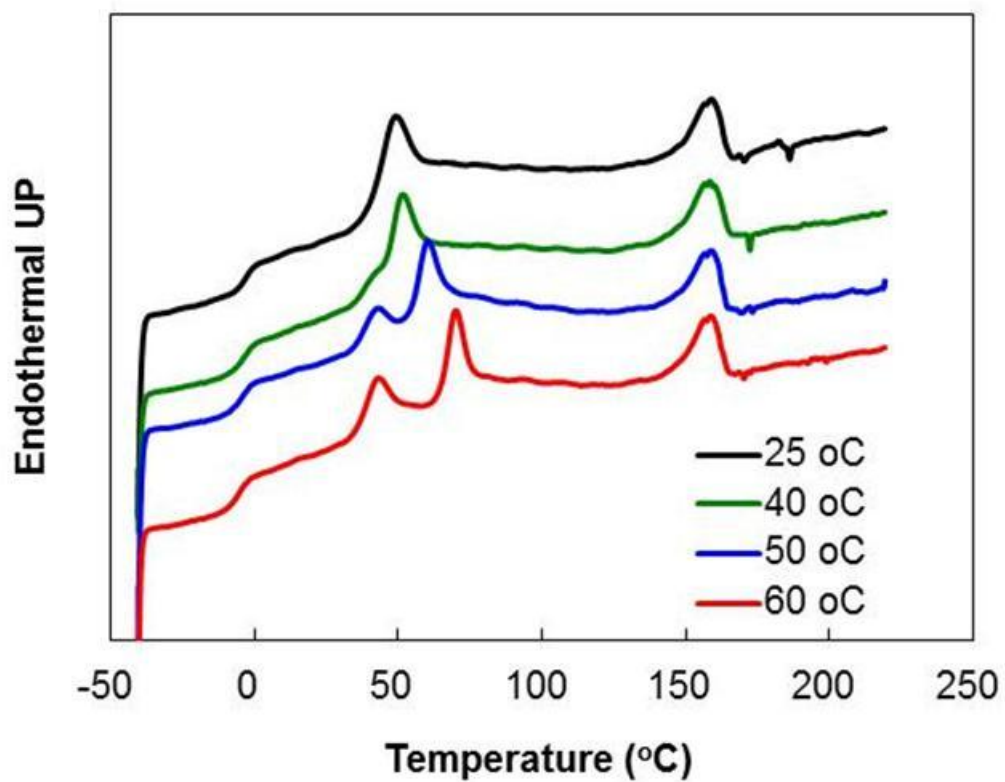
**Figure 7-11** SAXS images of LPP/IPP blend nonwoven fabrics containing 5 wt% of IPP at various heat-treating temperature.



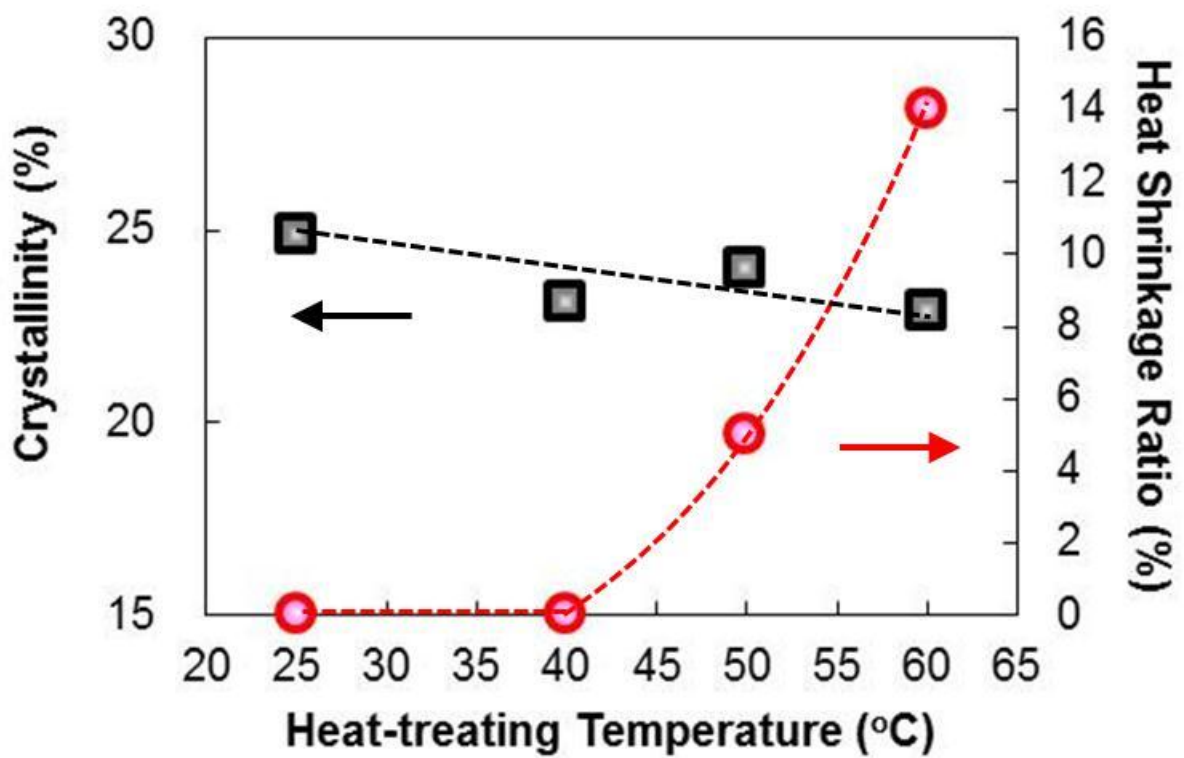
**Figure 7-12** Variation of crystalline orientation and heat shrinkage ratio of LPP/IPP blend nonwoven fabrics containing 5 wt% of IPP with heat-treating temperature.



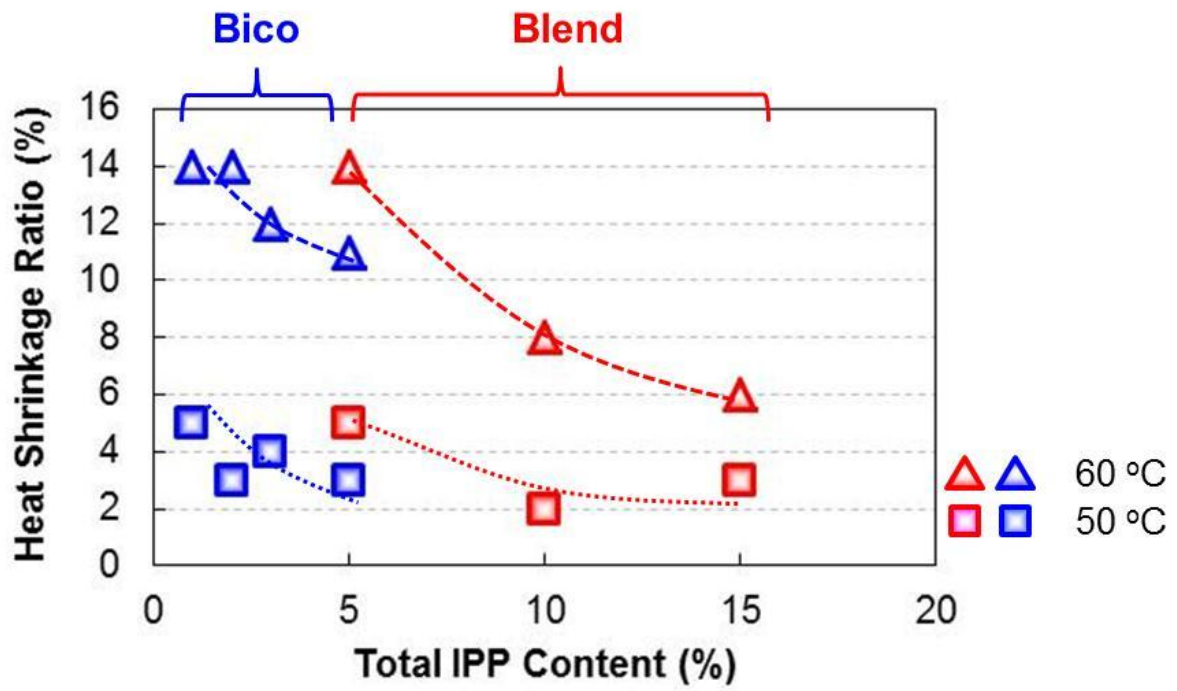
**Figure 7-13** Variation of long period and heat shrinkage ratio of LPP/IPP blend nonwoven fabrics containing 5 wt% of IPP with heat-treating temperature.



**Figure 7-14** DSC curves of LPP/IPP blend nonwoven fabrics containing 5 wt% of IPP at various heat-treating temperature.



**Figure 7-15** Variation of crystallinity and heat shrinkage ratio of LPP/IPP blend nonwoven fabrics containing 5 wt% of IPP with heat-treating temperature.



**Figure 7-16** Variation of heat shrinkage ratio of LPP/IPP blend and bicomponent nonwoven fabrics at 50 and 60 °C of heat-treating temperature with total IPP content.

## 第8章 総括

本研究では、立体規則性を低く制御した組成分布制御 PP（低立体規則性 PP）を用いた熔融紡糸において、低立体規則性 PP を高立体規則性 PP への成形改質材として用いた場合、及び低立体規則性 PP を主成分として用いた場合の成形性、繊維構造・物性について検討した。更に、熔融紡糸実験を通して得た知見を、спанボンド不織布製造へと応用し、不織布製おむつ、生理用品をはじめとした衛生材料用途への展開を視野に入れた工業化検討も実施した。

第2章では、PPの高速熔融紡糸における低立体規則性成分の添加効果に関する検討を行った。その結果、低立体規則性成分の添加により可紡性が改善されること、可紡性は、低立体規則性成分の立体規則性の低下、分子量の低下、および添加量の増加に伴って向上することが明らかになった。また、紡糸線の細化挙動のオンライン計測の結果に基づいて、可紡性向上の要因として、結晶性の低下に伴うネック状変形の下流側へのシフトとネック状変形後の付加的な伸長が関わっていると考察した。特に、低立体規則性高分子量成分を比較的多量に添加した試料では、高い可紡性を示しつつ、高強度かつ比較的高弾性率の繊維が得られることが明らかになった。この結果に対し、粘度増加により伸長応力誘起結晶化が促進されることに起因して、低立体規則性成分の添加量が多いにも拘わらず繊維の結晶化度が比較的高い値を示すことが、弾性率向上の要因であると考察した。

第3章では、第2章での検討結果を応用し、PPспанボンド不織布の製造における、細繊維度化条件での紡糸安定性向上と不織布の均一性、力学物性、柔軟性のバランス改良を試みた。不織布を構成するIPP繊維に低立体規則性成分をブレンドすることで、細繊維度化条件において、紡糸線で繊維破断を起こすことなく高速での安定した紡糸が可能となり、1.1 denierまでの細繊維度化が可能となった。また、繊維の細繊維度化により、均一性、強度、柔軟性向上することが分かった。これらの結果から、ポリプロピレンのспанボンド不織布成形において、低立体規則性成分を添加することにより、紡糸安定性、高速紡糸性に優れ、均一性、強度柔軟性のバランスに優れる不織布の工業的な生産が可能となった。

第4章では、低立体規則性 PP を用いた熔融紡糸を行い、弾性回復特性を有する繊維の製造を試みた。熔融紡糸実験の結果、85 %程度の高い弾性回復特性を有する繊維が得られたが、繊維同士が膠着しやすく成形性に課題のある状態であった。また、得られる繊維は非常に低結晶性で結晶化速度も遅いことから、紡糸線で受けた応力が巻取後に緩和し、巻取り後の時間経過に伴い構造変化とそれに伴う物性の変化が起り、繊維の構造・物性が安定状態になるには24～48時間を有することが分かった。更に、この弾性繊維の成形性改良を目的とし、高立体規則性成分の少量添加効果を検討した。高立体規則性成分の添加により可紡性が向上するという結果が得られた。また LPP-M 単独では繊維同士が膠着しやすかったのに対し、高立体規則性成分添加により相互に分離した繊維が得られ、成形性が向上することも確認できた。得られた繊維の構造・物性評価の結

果から、高立体規則性成分添加により結晶化度が増加し、繊維は高弾性率化、高強度化し、耐熱性も向上することが分かった。しかし、高立体規則性成分の添加により、弾性回復率は10%程度低下することが分かった。

第5章、第6章では、第4章で課題となった、繊維の成形性と弾性回復特性のバランスを改良するため、低立体規則性ポリプロピレン（LPP）を用いた芯鞘型複合繊維の熔融紡糸を行った。芯成分にはLPPのみを、鞘成分にはLPP/IPPブレンドを用い、繊維表層に高立体規則性成分を局在化させることにより、紡糸性と弾性回復特性のバランスに優れた繊維が製造可能となった。更に、芯鞘比率、鞘成分のIPP含量や繊維全体に対するIPP含量を様々に調整することにより、繊維組成が繊維の構造・物性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。これは、LPPとIPPのブレンド比率や繊維組成によって、紡糸線での分子配向や結晶化の挙動が変化することに起因すると考察した。

第7章では、4章～6章でのLPPを用いた弾性繊維の検討結果を応用し、成形性と弾性回復特性のバランスに優れたスパンボンド不織布の製造を試みた。繊維の構造を芯鞘型複合繊維とし、鞘成分にのみIPPを添加することにより、ブレンド繊維では成形出来なかった少量のIPP添加量でも、安定的な不織布成形が可能となった。更に、複合繊維化しIPP添加量を少量化することにより、成形性を維持したまま80%以上の高い弾性回復率を有する不織布が成形可能となった。

また、弾性不織布を芯鞘型複合繊維化することにより、連続伸縮や、伸長状態で長時間緩和による弾性回復率の低下率を抑制できることに加え、高温環境下での収縮変形を抑制できることも明らかとなった。これらの結果から、低結晶性ポリプロピレン繊維を芯鞘型複合繊維化し、その鞘成分に高結晶性成分を添加することで、成形性、弾性回復特性、耐熱性のバランスに優れたスパンボンド不織布の成形と工業化が可能となった。

以上の結果から、立体規則性を低く制御した組成分布制御PP（低立体規則性PP）を熔融紡糸することにより、高立体規則性PPに少量添加した場合は、紡糸線での結晶化とネック状変形の抑制効果により、PP繊維の紡糸安定性が向上し、紡糸速度の高速化による細繊維化が可能となることが分かった。一方、低立体規則性PPを主成分として用いた場合は、低結晶性の性質から、繊維が架橋点として振る舞う結晶相と、ゴム弾性を発現させる非晶相からなる疑似架橋構造を形成し、弾性回復特性を有する繊維が得られることが分かった。特に繊維構造を芯鞘型複合繊維化することにより、成形性、弾性回復特性、耐熱性などに優れる繊維が製造可能となることが明らかとなった。

また、これらの熔融紡糸実験の結果を応用することで、不織布製おむつ、生理用品をはじめとした衛生材料の部材に適用可能なスパンボンド不織布の工業化も達成することが出来た。

## [研究論文]

- 1) ポリプロピレンの高速溶融紡糸における低立体規則性成分ブレンドの効果  
郡洋平, 宝田亘, 伊藤浩志, 武部智明, 南裕, 金井俊孝, 鞠谷雄士  
成形加工, Vol. 20, No. 11, 831-839 (2008)
- 2) Structure and properties of low-isotacticity polypropylene elastomeric fibers prepared by sheath-core bicomponent spinning  
-Effect of the composition of sheath layer with constant high-isotacticity polypropylene content-  
Youhei Kohri, Tomoaki Takebe, Yutaka Minami, Toshitaka Kanai, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani  
繊維学会誌 (Accepted)
- 3) Structure and properties of low-isotacticity polypropylene elastomeric fibers prepared by sheath-core bicomponent spinning  
- Effect of localization of high-isotacticity component near the fiber surface retaining its overall content -  
Youhei Kohri, Tomoaki Takebe, Yutaka Minami, Toshitaka Kanai, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani  
Journal of Polymer Engineering (投稿準備中)

## [特許出願]

- 1) **WO2011/030893**  
郡洋平, 武部智明, 南裕, 金井俊孝

## [研究発表]

- 1) 組成分布制御PPの溶融紡糸における成形性と繊維構造形成  
(東工大院) 郡洋平, 伊藤浩志, 鞠谷雄士, (出光興産) 金井俊孝, 武部智明, 南裕  
成形加工学会年次大会 (2006年5月)
- 2) ポリプロピレンの溶融紡糸における成形性と繊維構造形成に及ぼす低立体規則性成分ブレンドの効果  
(東工大院) 郡洋平, 伊藤浩志, 鞠谷雄士, (出光興産) 金井俊孝, 武部智明, 南裕  
繊維学会秋季大会 (2006年9月)

- 3) 高立体規則性PP の高速溶融紡糸における分子量の異なる低立体規則性PP の添加効果  
(東工大院) 郡洋平, 伊藤浩志, 鞠谷雄士, (出光興産) 武部智明, 南裕, 金井俊孝  
成形加工学会秋季大会 (2007年11月)
- 4) ポリプロピレンの溶融紡糸における低立体規則性成分添加効果  
－立体規則性, 分子量依存性－  
(東工大院) 郡洋平, 宝田亘, 鞠谷雄士, (山形大) 伊藤浩志,  
(出光興産) 武部智明, 南裕, 金井俊孝  
繊維学会年次大会 (2008年6月)
- 5) Elastic Recovery of Low-isotacticity Polypropylene Bicomponent Fibers  
Youhei Kohri, Tomoaki Takebe, Yutaka Minami, Toshitaka Kanai, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani  
Asian Workshop on Polymer Processing in China (2011)
- 6) 低立体規則性ポリプロピレンを用いた芯鞘型複合繊維の弾性回復特性  
(出光興産(株)) 郡洋平, 武部智明, 南裕, 金井俊孝, (東工大) 宝田亘, 鞠谷雄士  
成形加工学会年次大会 (2011年6月)
- 7) Effect of the Blending of Low isotacticity Component on Properties of isotactic Polypropylene Fibers  
Prepared by High-speed Melt Spinning Process  
Youhei Kohri, Tomoaki Takebe, Yutaka Minami, Toshitaka Kanai, Wataru Takarada, Takeshi  
Kikutani  
Asian Workshop on Polymer Processing 2012 (2012)
- 8) 低立体規則性ポリプロピレンを用いたスパンボンド不織布の成形性と物性  
(出光興産(株)) 郡洋平, 武部智明, (東工大) 鞠谷雄士, (KT Polymer) 金井俊孝  
成形加工学会年次大会 (2014年6月)

## 謝辞

本論文は、私が東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻の鞠谷雄士教授の研究室に学部生として在籍してから、博士前期課程を卒業し、出光興産（株）に入社後も継続して検討させて頂いた研究成果をまとめたものです。

本研究を進めるにあたって終始適切なお教示と懇切なるご指導を賜りました鞠谷雄士教授に感謝の意を表すとともに深く御礼申し上げます。検討・実験を進めるに当たり、常に有意義なお助言を下さいました、宝田亘助教、山形大学大学院の伊藤浩志教授に心より感謝いたします。溶融紡糸実験をはじめ、様々な場面で研究の推進を支えて下さいました鞠谷研究室の皆様にも心より感謝致します。

本研究のスタート時点から、常に適切なる御指導と御教授を賜り、また博士後期課程への進学を推薦し、その機会を提供して下さいました出光興産（株）の武部智明様、南裕様、KT Polymerの金井俊孝様に心より御礼申し上げます。

また、博士課程に在籍する間、業務を始め様々な場面でご助言、ご援助を頂いた出光興産（株）機能材料研究所の皆様にも深く御礼申し上げます。

郡 洋平