

高強力ポリオレフィン系繊維の製造技術

加工技術部 大野 博、西村美郎

1. はじめに

汎用熱可塑性繊維として、ロープ、ネットなどの産業資材に幅広く使用されているポリオレフィン系繊維は、安価で軽く高強力化が可能なことから、エネルギー消費を軽減できる軽量化繊維として、注目を集めている¹⁾。

特に、近年開発されたゲル紡糸法による高強力ポリエチレン繊維では、高性能繊維の一角を担うまでになってきており、ポリオレフィン系繊維の特徴が生かされた新たな市場が形成され始めている。²⁾³⁾

そこで本研究では、このポリオレフィン系繊維に焦点をあて、通常の熔融紡糸法においても、新たな商品展開の可能性を見いだすべく、市販の高粘度タイプの樹脂を使用して、どこまで高強力化が可能か、紡糸実験を実施してみることとした。

特に、屈曲性高分子であるポリオレフィン系繊維は、非常に延伸しやすい結晶構造を有しているため、樹脂特性に配慮した延伸技術を中心にして、紡糸技術の検討を行った。

紡糸した繊維の強伸度および耐久性等の物性面について、内部構造との関係についても検討を加えたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

市販の高粘度タイプのポリエチレン（以下PE）、およびポリプロピレン（以下PP）を用い、以下の実験を実施した。

2.1 熔融紡糸実験

2.1.1 実験試料

樹脂

PE (MFR = 0.03, 0.04, 0.29, 0.46, 0.64) およびPP (MFR = 1.8)

2.1.2 実験装置

高温熔融紡糸装置（㈱中部化学機械製作所製）

シリンダー径35mm、フルフライトタイプスクリュウの単軸押出機及び、2mの熱水延伸槽、3.5mの熱風延伸槽を使用した。

2.1.3 熔融紡糸装置の改良

高粘度用樹脂に対応するため、紡糸装置の部分改良を実施した。

○高粘度用スクリュウ：

高粘度用の圧縮比の低いスクリュウに変更した。

($L/D = 28/1$ 、圧縮比2:1)

○ギャボンポンプ用モータ：

高粘度に対応し、通常樹脂の紡糸に比べ約2倍の出力アップを図った。(220V-0.75KW)

○フィラメント湯洗装置：

高温延伸用のポリエチレングリコールを除去するため、湯洗装置を延伸装置に付設した。

・温水スプレー (200V-1.7KW)

・2段式受水槽

温水スプレーによる湯洗は、2つの電気ヒータを通すことにより瞬時に熱水を噴射する機構を有し、スポンジおよびブラシによる物理的な除去も併用して、次の延伸ローラにポリエチレングリコールが付着しない構造とした。

図1にフィラメント湯洗装置の外観を示す。

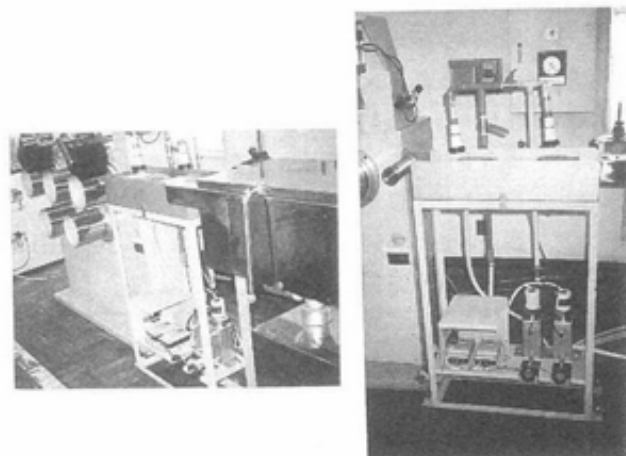


図1 フィラメント湯洗装置

2.1.4 紡糸条件

○紡糸温度

160-220-240-260-260-265-265℃及び
165-210-230-250-253-253-256℃

○エアギャップ

20mm~150mm

○冷却温水

15~50℃

○延伸条件

温水 (98℃) 及びポリエチレングリコール
(105℃~)

1段または2段延伸

アニーリング (熱風 115~128℃)

○目標織度

400~600D

2.2 物性試験

2.2.1 樹脂特性

JIS K 7210 (メルトインデクサー)

JIS K 7219 (キャピラリーレオメータ)

2.2.3 強 伸 度

JIS L 1013

2.2.4 耐摩耗性

蛭田式抱合力試験の破断回数で評価
(荷重 120g、回転数 120rpm)

2.2.5 破断形状

電子顕微鏡による破断形状の観察

2.2.6 内部構造

DSC (株式会社リガク (TAS-100))

X線回折 (株式会社島津製作所製)

3. 結果及び考察

3.1 紡糸条件と紡糸結果

高粘度タイプのポリオレフィン樹脂での紡糸は、通常グレードの樹脂での紡糸に比べ、押出機のスリンダー内圧力が高くなるため、圧縮比を低くし、紡糸温度を高めに設定する必要がある。

しかし、樹脂温度が270℃以上になると、紡糸口金付近で樹脂の分解が始まり紡糸状態が不安定となることから⁴⁾、紡糸口金付近の温度域を分解直前の温度域 (260℃付近) に下げる微妙な条件

設定が必要であった。

エアギャップは、150mm以上では水面での糸ゆれが大きくなり、70mm、20mmと近づくにつれ安定した紡糸が可能となることをが分かった。

このことから、以下の実験においては、延伸糸の織度ムラが小さく品質が安定する20mmで紡糸実験することとした。

冷却温水は、高温 (260℃以上) での紡糸においては、糸が急冷され内外の圧力差から偏平になりやすいため、糸の偏平率を5%以下に押さえるには、高めの35~50℃の温度設定が必要であった。

しかし、10倍以上の延伸倍率で高強力化を図る際には、粘度の関係から延伸しやすいブレンドで紡糸する必要があり、ブレンド率によっては、260℃以下の紡糸温度設定が可能で、紡糸の安定する急冷 (冷却温水15℃) の条件においても、糸の偏平率を6%以下に押さえることが可能であった。

延伸方法については、1段延伸でも2段延伸でも強度に大差は認められなかったが、9倍以上の延伸で、糸切れのない安定した紡糸条件としては、高温 (100℃以上) での延伸が必要であった。

しかし、延伸倍率を上げ、糸の白化を避けるために融点付近まで延伸温度を上昇させるていくと、スーパードロー現象が生じ、強伸度ともに低下することとなった。高強度を得るためには、軟化点付近の狭い温度域で延伸する必要があり、温度管理が重要な要素となることが分かった。

また、多段延伸においては、糸の白化-透明化の挙動変化が、延伸倍率の上昇に伴って高温側にシフトすることが確認できた。³⁾⁵⁾

表1に高粘度PE及びPPによる紡糸結果を示す。

高粘度タイプのPEは、PPとのブレンドよりも、流れ特性の近い粘度の異なるPEとのブレンドの方が、相溶性の関係から安定した紡糸が可能であり、より高強力化が図れることが分かった。

表1 高粘度PE及びPPの紡糸結果
(ブレンドの効果)

樹脂 (MFR)	延伸倍率	強度 (N/tex)	伸度 (%)
PE (0.46)	9.0	0.69	18.5
PE (0.46) / PP (1.8)	9.0	0.63	15.4
PE (0.46) / PE (0.04)	9.4	0.84	12.7
PE (0.46) / PE (0.03)	10.0	0.80	19.8
PE (0.29) / PE (0.64)	11.4	0.80	13.3
PE (0.29) / PE (0.64)	11.9	0.83	10.5
PE (0.29) / PE (0.64)	14.0	0.92	9.0

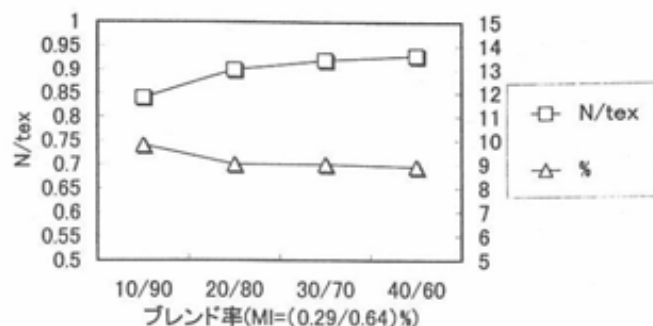


図3 ブレンド率 (%) と強度 (N/tex, %) —2段延伸 (14 倍) —

3.2 ブレンド率と強伸度の関係

ブレンドにより、高強力化が図れることから、ブレンド率について検討してみた⁶⁾。

図2にブレンド率と強度の関係を示す。

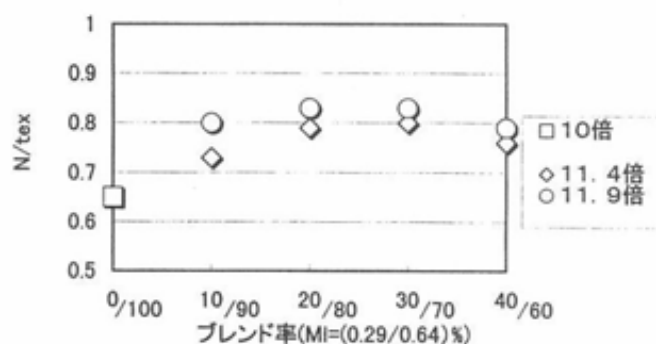


図2 ブレンド率 (%) と強度 (N/tex)

ブレンドにより、延伸倍率を上げることが可能となり、高粘度 (MFR = 0.29) の樹脂を10~30%ブレンドした場合に、より高強力化が図れることが推察された。

そこで、その糸をさらに2段延伸し、結果を図3に示す。

より高強度を得ることが可能となったが、30%以上のブレンドでは、粘度の違いにより不安定な紡糸状態が生じ糸切れが起こりやすくなり、延伸倍率もほぼ限界と推定された。

10%近い伸度を有する10~20%のブレンドでの紡糸では、安定した延伸が可能なことから、高強力化を図るには15%前後のブレンド率が最適であると推定できた。

次に、さらなる高強力化を図るために、より高粘度の樹脂によるブレンドについて検討してみた。

高粘度タイプの樹脂の流れ特性結果を図4に示す。

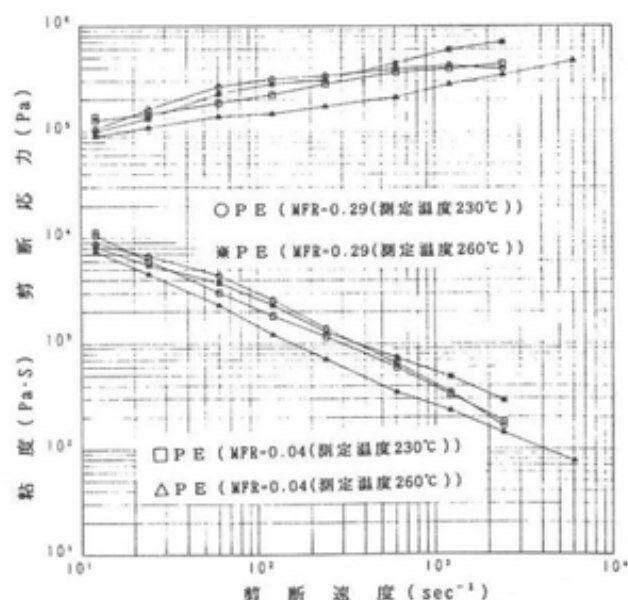


図4 樹脂の流れ特性

モノフィラメント用 (MFR = 0.29) 樹脂では、温度上昇 (230~260℃) に伴って、大きな粘度低下は生じないが、フィルム用 (MFR = 0.04) 樹脂では、温度上昇 (230~260℃) に伴い、大きな粘度低下が生じた。

この結果から、モノフィラメント用 (MFR = 0.29) 樹脂単独よりも、フィルム用 (MFR = 0.04) 樹脂とのブレンドの方が、より粘度を低下させ、より低い温度での安定した紡糸が可能となると推察できた。

この樹脂によるブレンド (15%) での流れ特性結果を図5に示す。

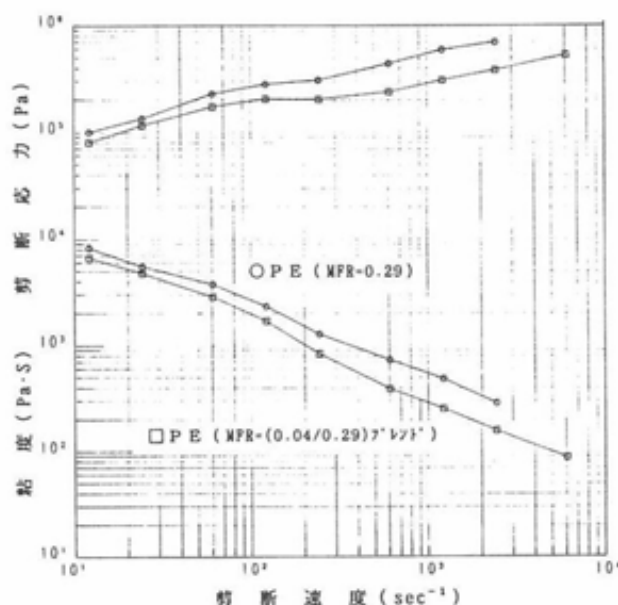


図5 樹脂の流れ特性
——ブレンドの効果 (測定温度 260℃) ——

ブレンドしたことにより、より低温での安定した紡糸が可能となった。

3.3 延伸倍率と強度の関係

モノフィラメント用 (MFR = 0.29) 樹脂とフィルム用 (MFR = 0.04) 樹脂のブレンド (85/15%) で、11倍以上に高温延伸し、高強力化を図った結果を図6に示す。

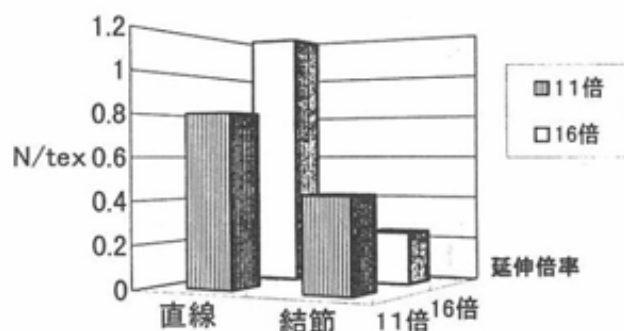


図6 延伸倍率と強度 (高粘度PEブレンド)

直線強度で 1.1N/tex 以上が可能であった。しかし、結節強度はかなり低下する結果となった。

図7に、延伸倍率と熱特性 (DSC) の結果を示す。

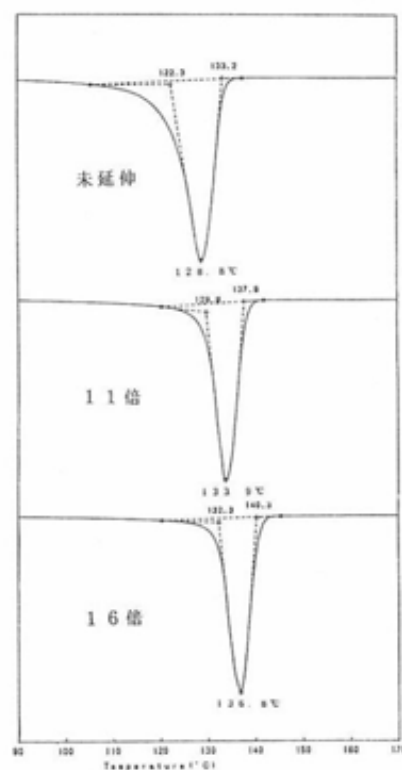
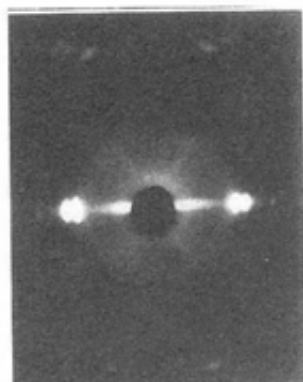
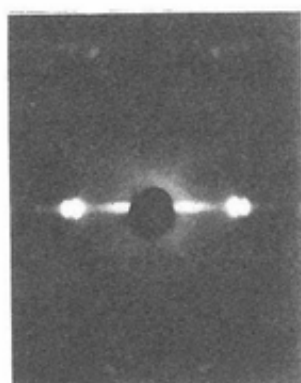


図7 延伸倍率と熱特性 (DSC)

延伸倍率の増加に伴って、軟化点と融点が上昇し、ピークが鋭くなった。このことは、図8のX線回折の結晶性ピークの半値幅が狭くなることとも一致し、延伸に従って高度に配向結晶化が進み、内部構造が変化していることを示唆するものである。⁷⁾⁸⁾



11倍



16倍

図8 X線回折結果

図9に、破断面の電子顕微鏡写真を示す。

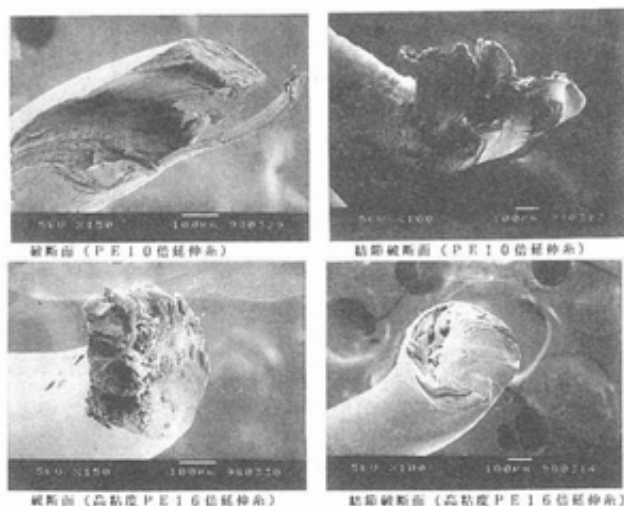


図9 破断面の電子顕微鏡写真

10倍延伸糸 (MFR=0.64) では、マクロなフィブリルによる延性破壊が観察されるが、16倍延伸糸 (MFR=0.04/0.29) になると、脆性破断面のみと

なり、剪断に脆い構造を有していることが分かる。結節強度を高めていくためには、延性破壊を有する構造が必要であり、破断伸度が1つの目安になると推察された。

図10に延伸倍率と強伸度の関係を示す。

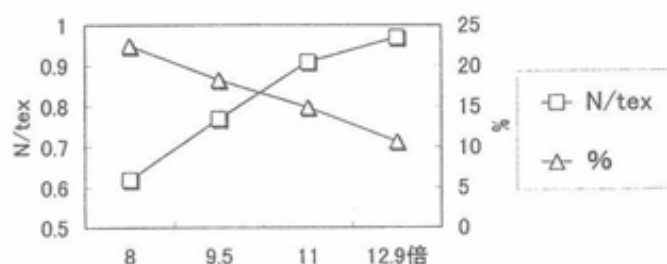


図10 延伸倍率と強伸度 (N/tex, %) 高粘度PEブレンド

結節強度を高めるための破断伸度の向上と紡糸の安定性の面を考慮すると、高粘度PE (MFR=0.04/0.29) では、11倍付近の延伸により、直線強度0.9N/tex以上、伸度15%以上が可能となり、ロープ、ネット等の産業資材に適した強伸度バランスが得られると推定できた。

3.4 アニーリング (熱処理) と耐摩耗性の関係

図11に破断伸度と破断摩耗回数を示す。

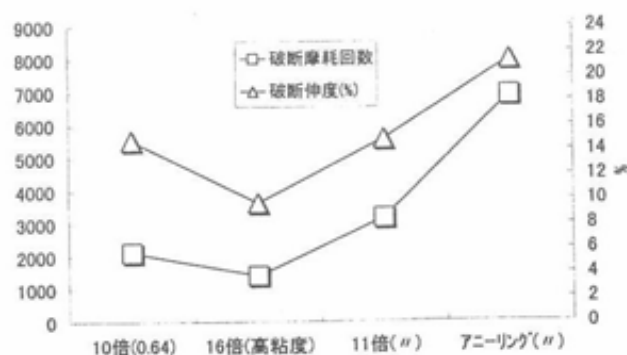


図11 破断伸度と破断摩耗回数

破断伸度に伴って、破断摩耗回数が増加し、耐摩耗性も上昇することが確認できた。11倍延伸糸をアニーリング（熱処理（-3%））すると、破断伸度は20%以上となり、耐摩耗性も一段と上昇する結果であった。

また、図12に示されるように結節強伸度も向上することから、アニーリング（熱処理）効果が、耐摩耗性、結節強伸度に大きく影響する重要な要素となることが確認できた。

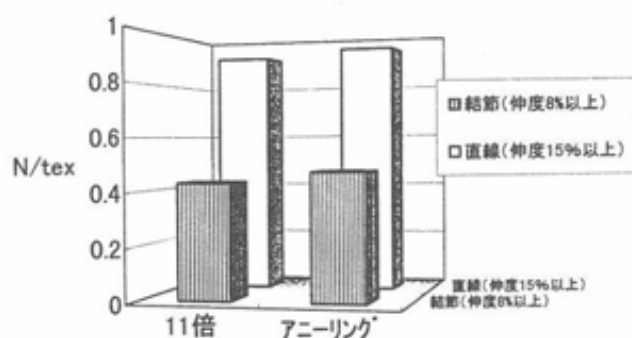


図12 アニーリング効果と強伸度
高粘度PEブレンド

以上の実験及び考察から、産業資材として適すると考えられる直線強度0.9N/tex以上の高粘度樹脂ブレンドについて、紡糸結果を表2に示す。

表2 高粘度樹脂ブレンドの紡糸結果

樹脂 (MFR)	延伸倍率	強度 (N/tex)	伸度 (%)	結節強度 (N/tex)
PE (0.04) / PE (0.29)	11.0	0.91	14.9	0.43
PE (0.04) / PE (0.29)	12.0	0.99	13.7	0.34
PE (0.04) / PE (0.29)	16.0	1.18	9.7	0.24
PE (0.04) / PE (0.29)	10.5	0.94	21.3	0.47

文 献

- 1) 藤松, 三河繊維技術センター情報, 26, 2 (1998)
- 2) 平野, 特開平8-226015
- 3) 太田, 繊維学会誌, 54, 8 (1998)
- 4) 加藤, 杉浦, 松原, 三河繊維研究資料, 243, 48 (1992)
- 5) 北尾, 高分子論文集, 54, 9, 519 (1997)
- 6) 加藤, 柴山, 松原, 三河繊維研究資料, 241 (1990)
- 7) 鈴木, 杉村, 功刀, 高分子論文集, 54, 5, 351 (1997)
- 8) 高橋, 近田, 清水, 繊維学会誌, 52, 8 (1996)