

平成 12 年度入学(学生番号 00522406)大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻(機能材料計測学講座)

学位論文公聴会(平成 14 年 8 月 2 日実施, 会場:山形大学工学部 VBL 秦ホール)

論文審査委員(主査: 小山清人, 副査: 岩倉賢次, 石川 優, 高橋幸司, 瀧本淳一)

氏 名 吉村 三枝(YOSHIMURA Mie)

論文題目 Studies on Fiber Structure Formation in High-Speed Spinning of Poly(ethylene terephthalate) with a Small Amount of Vinyl Polymer

和訳題目 少量のビニルポリマーを含むポリエチレンテレフタレート複合高速紡糸の繊維構造形成に関する研究

- **Abstract**

It is possible to suppress the molecular orientation of high speed spunpolyester (PET) yarn by the addition of a small amount of some vinyl polymers. This phenomena gives a great advantage to fiber manufacturing industry, and the purpose of this study is to clarify the mechanism of the fiber structure formation in the spinning process.

The fibers of PET with 1-3% PMMA, which has higher glass transition temperature(T_g) than PET, obtained at high spinning speed have the lower molecular orientation, larger residual elongation and low crystallinity compared with those of pure PET. This tendency is more remarkable in the case of PMMA having much higher T_g . This phenomena is obvious not to be caused by any chemical reactions or the effect of plasticizer from the DSC and melt viscosity measurement. It is expected that PMMA brings some kinds of influence on the cooling, solidification and elongation behavior on the spinning line.

The thinning process of PMMA/PET blend fiber proceeded rapidly and the solidification point is shifted up stream on the spinning line, and the maximum dv/dx became smaller than those of pure PET. The computational simulation for the diameter and the strain rate profile, assuming that PET terminates its thinning at the same time when PMMA is solidified and an increase of elongational viscosity under high strain rate, could explain the experimental results.

Sheath(PET)/core(PMMA) bicomponent conjugate spinning was studied as a model of blend spinning. The decrease of molecular orientation of PET and the characteristic change of thinning process were observed the same as the blend spinning. Moreover, molecular orientation of PET, which was observed by interference microscope, decreased remarkably at the interface of PMMA, and gradually increased along the radius of cross section. These results suggest the acceleration of PET flow by PMMA flow, which solidified at the higher temperature and up stream of thinning process, resulting with the decrease of the maximum of

dv/dx at the solidification point.

This parallel deformation model of PET and PMMA could reasonably explain the decrease of molecular orientation, change of thinning process and the effect of PMMA T_g for not only conjugate but also blend system.

- 論文内容要旨(和文)

ポリエステル(PET)高速紡糸の構造発現を制御し、分子配向の増加を抑制できれば、POYの吐出生産性を飛躍的に増大せしめる事が可能となる。PETにある種のビニル系ポリマーを添加すると、大きな配向低下が認められるが、この機構については明らかではない。本研究はこの理由を明らかにし、複合紡糸系高速紡糸の繊維構造制御の理論構築に進展をもたらすとともに、PET繊維製造技術を工業的に革新せんとするものである。

PET中にPMMAを数%ブレンドした高速紡糸繊維(紡速1000~5000m/分)の繊維構造・物性を解析し、ブレンドしない場合に比較して、高伸度、低配向であり、配向結晶化もより高紡速側にシフトする事が判った。また特にガラス転移温度(T_g)の高いPMMA程、低配向になる事が判った。この現象は、化学反応による分子構造変化、あるいはPMMAが可塑剤としての役割を果すものではなく、すなわち熔融状態の変化に起因するものでなく、口金から吐出した後の伸長流動・冷却状態の変化に基づくものと推定された。

上記ブレンドにおける紡糸過程の構造発現を推定するため、伸長流動時の細化曲線を実測した。ブレンドにより細化は促進され、細化終了点は紡糸線上流側へ移行する。またブレンドしない場合、糸速変化率(dv/dx)の極大は大きく、かつ極大の直後細化が終了するのに対し、ブレンド繊維では極大は小さくなり、かつ極大の後も緩やかな細化を続ける。

ブレンドポリマーを単一成分と見なして、紡糸中の細化シミュレーションを実施した。上記、細化の上流シフトと分子配向の低下は、伸長粘度の増大、低下では説明できず、固化点の上昇すなわちPMMAが固化した時PETもまた細化を終了すると仮定する事により、はじめて説明が可能であった。高T_gのPMMA程、PET分子配向の低下をもたらす事は、この仮説を支持するものと思われる。また伸長流動時の歪硬化を仮定する事により、実測の細化曲線は更に良く説明できた。

次にブレンドと同じ少量のPMMAをコアとするS/Cコンジュゲート繊維を高速紡糸し、これをブレンドのモデルとして構造解析した。コンジュゲートもブレンドと同様の細化曲線の変化、および分子配向の低下を示した。干渉顕微鏡観察によれば、低T_gPMMAの場合、分子配向はPMMA-PETの界面近傍で若干減少し、界面から離れるに従い増加、繊維表面では低配向化は認められなくなる。一方、高T_g-PMMAの場合には、界面の極く近傍で大きく低下し繊維表面まで、低配向状態を続ける。この事から以下を推定した。

分子配向の低下は、より高温で冷却固化するPMMAの伸長流動がPETの流動を加速する事によって、細化終了付近の急激な加速を緩和するためと解釈される。デュポン特許によれば、細化上流の紡糸走行糸を高圧空気にて下流側に加速した場合、やはり同様の低配向化現象が見られるが、これも上記と同じ考えにより説明できる。他方、界面の極く近傍でのΔnの増加は、固化したPMMA界面でのPET分子鎖の引伸ばしを示唆する。従って界面が過度に多い微分散ブレンドの場合、配向の低下効果が若干ながら損なわれる。特に高T_g-PMMAのS/Cコンジュゲートでは、PMMAはPETを完全に加速しきれないまま固化するため、PMMAの断裂が起こり、そこではPETのみが細化、高配向化する。ブレンドはコンジュゲートと異なり繊維軸方向に連続していないが、繊維軸に沿ったどの部位でも一定量のPMMAが存在するから、基本的には伸長

流動過程の変化はコンジュゲートにおけると同じ考え(平行変形)で説明できる。

複合平行変形に基づく細化シミュレーションを実施した。その結果は先に述べた単一ポリマー系でのシミュレーションより、実測の配向低下を更に良く説明できた。しかし一方、高 T_g -PMMA コンジュゲートに見られるコア(C)層の断裂は、伸長変形の特に後期ではシリーズ的変形が進行する事を示唆する。シリーズ型の変形をどう取入れるかは、今後の課題となる。

また本研究においては、繊維断面内の構造分布(PMMAの傾斜配置)および紡糸ラインに沿っての構造変化について、解析が十全ではない。これらも今後の課題とし、複合・混合系溶融紡糸の理論がより明確に再構築される事を期待したい。