一般論文

(平成4年11月5日受理)

ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) の溶融紡糸
—紡糸線上での冷却, 細化, 構造形成—

信州大学繊維学部 大越 豊・近田 淳雄
東京工業大学工学部 鞠谷 雄士
鶴岡高等工業専門学校 清水 二郎

Melt Spinning of Poly Ether-ether-ketone (PEEK)
—Cooling, Thinning, and Structure Development on Spin-line—Yutaka Ohkoshi ^{*1}, Takeshi Kikutani ^{*2}, Atsuo Konda ^{*1}, and Jiro Shimizu ^{*3}^{*1} Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda-shi, Nagano, 386 Japan^{*2} Faculty of Engineering, Tokyo Institutes of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan^{*3} Tsuruoka Technical College, Tsuruoka-shi, Yamagata-ken, 997 Japan

Abstract: In the melt spinning of polyether-ether-ketone (poly(oxy-1,4 phenyleneoxy-1,4 phenylenecarbonyl-1,4 phenylene)) (PEEK), measurements of the spinline tension and of the changes in the temperature, diameter and birefringence of the filament along the spinline were performed. The cooling, deformation and structure development behaviors of the PEEK spinline were analysed by using the results of these measurements. For the analysis of the cooling behavior, the effect of heat radiation was considered together with the effect of heat transfer since PEEK has a relatively high processing temperature. The heat radiation includes the radiation from the surface of the filament to the air and the radiation from the surface of the heated spinning head to the filament. The numerical analysis revealed that the effect of heat radiation is predominant near the spinneret, and led to an empirical formula of $Nu=0.16Re^{0.520}$ for the heat transfer component. An apparent elongational viscosity derived from the results of the spinline measurements was more than ten times larger than the elongational viscosities estimated from reported shear viscosities assuming the Newtonian fluid. The temperature dependence of the apparent elongational viscosity also was higher than those of the shear viscosities. This tendency was more significant when the take-up velocity was low and the spinline was cooled slowly, or when the take-up velocity and eventually the spinline stress were high. Consequently, the deformation of the filament becomes rather steeper at high take-up velocities, and the cohesive fracture of the spinline tends to occur. The birefringence measured for the filaments in the spinline started to increase with an increase in the spinline stress. At the region where the deformation was almost finished, the birefringence increased more rapidly than the spinline stress, and then saturated. The large apparent viscosity and the steep increase in the birefringence appeared to be caused by the crystallization of the spinline.

(Received November 5, 1992)

1. 緒 言

ポリエーテルエーテルケトン (Poly (oxy-1,4 phenyleneoxy-1,4 phenylenecarbonyl-1,4 phenylene)) は一般に PEEK と呼ばれ, 耐熱性・耐薬品性の高さや優れた機械的性質によって知られている。PEEK は熱可塑

性であることから溶融紡糸が可能であるが, 押出温度 380~400 °C は高分子の溶融紡糸としては最高の部類に属する。また糸切れ時に切れた糸が跳ね上がるなど顕著な粘弾性的挙動を示すことから, 紡糸線上での伸長変形に興味が持たれる。巻取った繊維は比較的低い紡糸速度から顕著な分子配向を示し, 結晶化度は低いものの, 結

晶配向度や結晶の完全性は高い[1, 2]。PEEK の溶融紡糸に関する研究は上記の他、許ら[3]、Song ら[4]によって溶融紡糸繊維の研究がなされ、紡糸条件と巻取繊維の構造・物性との関連については明らかになっている。また溶融紡糸線での冷却・細化挙動については加瀬・松尾[5, 6]によって体系付けられた現象論的取扱が有力な解析法となり、ポリエチレンテレフタレート[7]をはじめ、多くの高分子の溶融紡糸線について適用されている。

本研究では PEEK の溶融紡糸線での温度・直径・張力・複屈折を測定すると共に、巻取繊維についても密度・複屈折度を測定した。この結果を現象論的解析に反映させることによって紡糸線上での PEEK 繊維の冷却・変形・構造形成について考察した。この際、通常の溶融紡糸と比較して溶融押出温度が高いため、熱放射による冷却・加熱を考慮した。また変形については巻取張力と測定直径から紡糸線での見かけ粘度を求め、糸温度と見かけの伸長粘度の関連について考察した。

2. 理 論

2.1 基礎方程式

紡糸線での冷却・変形を解析し、紡糸線上での構造形成について考察するため、計算機による解析を行い、実験結果と比較した。解析に使用した基礎方程式は物質収支式 1、運動量収支式 2 およびエネルギー収支式 3 から成る[5]。定常状態を仮定した場合、各式は以下のようになる。

$$W = \rho A v \quad (1)$$

$$dF = -\rho A g dx \quad (2)$$

$$dT = -\frac{\pi D Q}{WC_p} dx \quad (3)$$

それぞれの記号が意味する物理量および単位は巻末にまとめる通りである。運動量収支式で紡糸線張力に影響を与える因子として糸に働く重力、空気抵抗、慣性力、表面張力などが考えられる。本研究の紡糸条件では糸速度が比較的低速な上、PEEK 樹脂の溶融粘度が高いため紡糸線張力の絶対値が大きく、重力以外の寄与はいずれも張力の 1% 以下であるため、無視した。

式 3 から紡糸線上での冷却挙動が求められる。また式 2 に物質の粘弾性挙動によって定義されるレオロジー式 4 を連立させることによって紡糸線上での変形挙動を解くことができる。

$$dv = \frac{F}{A \eta} dx \quad (4)$$

2.2 エネルギー移動

エネルギー収支式におけるエネルギー移動には糸表面での熱伝達と熱放射が含まれる。従って、

$$Q = Q_t + Q_r \quad (5)$$

単位時間に単位表面積から放射される熱エネルギー量はステファン・ボルツマンの放射法則より $Q = \epsilon \lambda T^4$ で表わされ、絶対温度の 4 乗に比例する。このため本研究の押出温度 400 °C における放射熱量は、一般的な溶融紡糸としては比較的高温な押出温度約 290 °C の PET の 2 倍以上に達する。

熱放射によるエネルギー移動量は、糸から外部へのエネルギー移動量と外部から糸へのエネルギー移動量の差で与えられる。特にノズル近傍ではノズルヘッド部分からの熱放射による保温効果が無視できない。従って

$$Q_r = \epsilon \lambda [T^4 - \epsilon_n f T_n^4 - (1-f) T_r^4] \quad (6)$$

本研究で用いた押出装置のノズルヘッド下面は半径 55 nm の円形であるため、

$$f = \frac{1}{\pi} (\tan^{-1} r - \frac{r}{1+r^2}) : r = \frac{R_n}{x} \quad (7)$$

ノズルヘッド（鋳鉄）の表面は元来は光沢面であるが、繰返し加熱により表面に酸化鉄層が生じ、熱エネルギーを吸収・放射するようになる。表面の放射率は酸化鉄層の厚さによって変わるため、見積が困難であるが、ここでは 1 回酸化した鋳鉄の放射率が酸化温度 198 °C で 0.64、600 °C で 0.78 であること[8]から 0.7 とした。また PEEK 樹脂の値としては一般的な高分子についての値 0.9[8]を採用した。

一方、熱伝達によるエネルギー移動量は式 8 で表わされる。

$$Q_t = h (T - T_r) = Nu k_a (T - T_r) / D \quad (8)$$

3. 実 験

3.1 紡糸条件

測定に用いた高分子は住友化学工業株式会社製 PEEK450G である。市販の PEEK 繊維には、通常溶融粘度の低い 150G が使用されている様であるが、本研究では物性に優れる 450G を使用した。

樹脂は 150 °C、3 時間以上の減圧乾燥後、直径 20 mm の 1 軸押出装置によって直径 1 mm、L/D = 5 の単ホールノズルから押し出した。溶融押出温度は 400 °C (673 K)、吐出量は 3.5 g/min (58 mg/s) もしくは 7.1 g/min (118 mg/s) であり、ノズル下 2.22 m に巻取装置を設置し、50–200 m/min (0.83–3.33 m/s) で巻取った。

紡糸線の強制的な冷却や加熱は行わなかった。

一般に、せん断発熱の影響で装置の設定温度と実際の樹脂温度には偏差が生じる。この偏差は PEEK の様な高粘度樹脂ほど著しい。ここではノズルから押し出された直後の樹脂温度について、ノズル内でのせん断発熱の影響を式 9 によって補正した。ポアズイユ流を仮定し、せん断粘度 $600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [9] を代入することによって ΔP が得られる。 ΔT の値は吐出量 3.5 g/min で約 4 K , 7.1 g/min で約 8 K である。

$$\Delta T = \Delta P / \rho C_p \quad (9)$$

3.2 紡糸線測定

紡糸線上での糸温度は東京精工社製 TS-3 型接触温度計により測定した。糸直径は Zimmer 社製 Model 460 A/2 外径測定器によって測定した。この外径測定器の測定原理は光源部から発せられた均一な平行赤外光線を横幅 2 mm , 縦 10 mm の受光部で測定し、試料による光量減少を直径に換算するものであり、原理的に繊維を透過する光量の影響を受けるため、万能投影機によって測定した直径を用いて補正した。なおノズル直下のバラス径は写真撮影によって測定した。またエイコー測器社製張力計によってノズルから 2 m の位置での糸張力を測定した。測定原理は、空気ベアリングを使用した 3 個のプーリによって糸を微小角度曲げ、中心のプーリに働く垂直抗力から糸張力を求めるものである。原理上、剛性率が高く、太い糸の場合には曲げ弾性力による垂直抗力も無視できなくなるので、3 点曲げを仮定して中央プーリに加わる曲げ弾性力を補正した。曲げ弾性力は糸直径の 4 乗に比例し、吐出量 7.1 g/min , 巻取速度 50 g/min では測定された糸張力の約 5 % に相当するが、それ以外の条件では無視できる。

紡糸線上の糸条を瞬間的に挟み取って急冷した試料について複屈折度を測定した (以下これをオフライン測定と呼ぶ)。また紡糸線上で光源、偏光板、糸条、偏光板、カメラを紡糸線と垂直な 1 直線状に配置してレターデーション変化を見積り、挟み取り試料の測定結果と比較・検討した。偏光板の向きはそれぞれ紡糸線と 45° かつ互いに直交する様にし、カメラには波長 550 nm の可視光を選択的に透過する干渉フィルターを装着した。試料のレターデーションが 550 nm の整数倍の時、繊維像が暗くなり、暗線が生じる。紡糸線上での暗線の位置から複屈折度を推定した (以下これをオンライン測定と呼ぶ)。

3.3 巻取繊維の構造測定

巻取った繊維の密度は 25°C の四塩化炭素-n-ヘプタン系密度勾配管により測定した。また Carl-Zeiss 社製干渉顕微鏡を使用し、白色の直線偏光を光源として繊維

と平行および垂直な方向の屈折率を測定し、これらの差から巻取繊維の複屈折度を計算した。

3.4 PEEK 樹脂の比熱

第二精工社製 SSC/560S 型 DSC を使い、 Al_2O_3 結晶を基準物質として 20°C 毎に 5°C/g/min のステップ昇温することによって非晶 PEEK 樹脂の比熱を測定した。非晶 PEEK は 170°C 付近で結晶化し、 340°C 付近で融解するため、測定は非晶試料について $40 \sim 160^\circ \text{C}$, および融液について $360 \sim 400^\circ \text{C}$ で行った。

4. 結 果

紡糸線上での糸温度を図 1 に示す。同じ位置での糸温度は吐出量が少ないほど、また巻取速度が速いほど低くなる。ノズル近傍での糸温度測定はノズル面からの熱放射の影響を受け易く、誤差が大きい。

紡糸線各位置の実測直径を図 2 に示す。各測定点での直径データはかなりシャープな分布を示し、時間的な直径変動は小さい。また挟み取り試料の直径ともよく一致している。ノズル直下で明瞭なダイスウェルが観察され、最大直径はノズル径の $1.5 \sim 1.7$ 倍に達する。糸直径は

Fig. 1 Measured and calculated temperature profiles of PEEK filament in the spinline [given as take-up velocity (m/min), mass flow rate (g/min)]: 50, 3.5 (—●—); 50, 7.1 (—○—); 100, 3.5 (—▲—); 100, 7.1 (—△—); 150, 3.5 (—■—); 150, 7.1 (—□—); 200, 3.5 (—★—); 200, 7.1 (—☆—).

Fig. 2 Measured and Smoothed diameter profiles of PEEK filaments in the spinline. All symbols are same as those in Fig. 1.

Table 1 Take-up Tension

Mass flow rate (g/min)	Take-up velocity (m/min)	Take-up Tension (mN)
3.5	50	41
3.5	100	35
3.5	150	35
3.5	200	35
7.1	50	31
7.1	100	28
7.1	150	31
7.1	200	33

ノズル直下から急激な減少を始め、吐出量3.5 g/minでは0.5~0.7 m, 7.1 g/minでは1.2~1.4 mで細化がほぼ完了する。

紡糸張力の測定値を表1に示す。糸の振動により張力値は10%程度の変動を示す。

図3にノズル直下で撮影した写真を示す。どの紡糸条件でもノズル直下1 mm程の位置に暗線が観察される。この写真は単色フィルター無しで撮影したものだが、干渉色は見られない。従ってこの暗線は0次（レターデーション=0）と考えられる。ノズル内でのせん断流れによ

Fig. 3 Cross-polarized image of spinline. Molten PEEK is extruded from 1 mm diameter spinneret (S). An interference fringe (L) can be observed clearly just below the spinneret.

る配向がダイスウェルにより一旦緩和するため、この点ではほぼ無配向になったのであろう。一方、ノズルから20 cm付近で見られる次の暗線（図3の範囲外）は単色フィルター無しで観察した場合に明瞭な干渉色が見られることから、1次の干渉縞と考えられる。単色フィルター無しで明瞭に観察できた暗線はこの2本のみだったが、単色フィルターをつけて観察した場合には更に2~3本の暗線が観察された。従ってこれらの暗線は2次以上干渉縞と考えられるので、紡糸線上のレターデーションが伸長変形によって単調増加すると考えて各々の暗線を2次、3次…と仮定し、各暗線の位置での複屈折度を推定した。

紡糸線上での複屈折度変化を図4、巻取繊維の複屈折度を図5に示す。図4の白抜きマークはオフライン測定した値、黒く塗りつぶしたマークはオンライン測定から推定した値である。オンライン測定の推定値は測定範囲内でオフライン測定値と比較的よく一致し、ノズルから30 cm程の位置から複屈折度が急増していることが確かめられる。複屈折度はいずれもノズルから50 cm程度離れた位置で飽和する傾向を示す。ノズルから40 cm以上離れた位置では干渉縞がはっきりせず、オンライン測定が困難だったため、オフライン測定のための結果である。この場合、糸を挟み取ってから構造が固定されるまでに

Fig. 4 Birefringence profiles of PEEK filament in the spinline. Mass flow rate is 3.5 g/min, and take-up velocities are 50(○, ●), 100(△, ▲), 150(□, ■) and 200 m/min (☆, ★). Open symbols and closed symbols are with on-line and with off-line measurement, respectively. Spinline stress profile for 100 m/min is also plotted.

Fig. 5 Birefringence of as-spun fibers plotted against take-up stress. All symbols are same as those in Fig. 1

構造が変化する可能性が有るため、複屈折度が飽和する位置には不確実性が伴う。

解析をするために用いた樹脂の密度および比熱のデータは巻末の表に示す値を使用した。密度は25℃での非晶密度[2]と融液の密度、線膨張率から、また比熱は図6に示す測定結果から見積った。本研究で使用した値は T_g 以下では報告されている値[10-13]とほぼ等しいが、数値解析上重要な T_g 以上の温度域ではKemishとHay[10]らが報告した値よりも約12%, Chengら[14]の報告した値よりも約14%小さい。

Fig. 6 Specific heat at constant pressure for PEEK as a function of temperature; obtained in this work (—○—), reported by Kemish & Hay [9] (·····), Cheng et. al [10, 13] (----), Cheng et. al (theoretical) [11] (-·-·-). Glass transition temperature is indicated in the figure.

5. 考 察

5.1 紡糸線上での冷却

式8のヌッセルト数は表面での熱伝達状態を表わし、一般に強制冷却ではレイノルズ数、自然対流による冷却ではレイリー数もしくはグラスホッフ数の関数になる

[15]. 本研究では他の研究結果と比較することを目的にレイノルズ数のみの関数として $Nu = aRe^b$ (a , b は定数) の形の実験式を仮定した。これは糸の走行による強制冷却のみを考え、自然対流を無視したことに相当する。レイノルズ数は

$$Re = Dv / \nu \quad (10)$$

で与えられる。 ν 及び k_a は室温での値を用いた。実測温度と合致するように最小自乗法によって a , b を求め、以下の実験式11を得た。

$$Nu = 0.16Re^{0.520} \quad (11)$$

この値を用いて算出した温度プロファイルを図1に示す。糸直径には実測値を直線補間した値を使用した。ノズル付近の温度が実測値よりも多少低い点を除けば両者はよく一致している。ノズル近傍の実測温度が高いのは前述のように紡糸装置内での粘性流動によって吐出樹脂温度が解析に用いた値よりも更に高温になっているためかもしれない。この場合に追加される熱量の大部分は熱放射によって失われ、式11への影響はほとんどない。

式11と加瀬・松尾[5], 清水ら[15], および鞠谷ら[16]の実験式をまとめて図7に示す。文献[5]は銅線の強制冷却を念頭に置き自然対流による冷却は考慮していない。文献[15]はPPの熔融紡糸過程を光学的に観察し、向流のある場合について求めた結果であり、ノズル近傍では自然対流が冷却の主役を演じるとしている。また文献[16]はPETの高速紡糸線での糸温度を非接触で測定した結果から求めた、レイノルズ数20~100の範囲での実験値である。本研究の実験条件はレイノルズ数3.6~39の範囲にあるため、実験式は文献[5]の値と文献[15]の値の中間に位置し、高速では文献[16]に近い値となる。

式6および8の各項による紡糸線上での熱移動量を図8にまとめた。この図は吐出量3.5 g/min, 巻取速度100 m/minについて計算したものである。図の縦軸 $\pi DQ/W$ は単位質量の糸が単位長さの紡糸線上で放出もしくは吸収する熱量に相当する。ノズル直下では糸からの熱放射量とノズル面から糸への熱放射量がほぼ等量有るため、熱放射による冷却は無い。差引の熱放射量はノズルから約5 cmで最大となり、それ以上では単調に減少する。約10 cm以上では熱放射による冷却よりも熱伝達による冷却の割合が大きくなる。伝達熱量は約50 cmで最大値を示した後、減少する。この紡糸条件の場合、紡糸線での全放熱量の約80%が熱伝達、残りが熱放射によるものである。繊維構造は糸直径が巻取繊維とほぼ一致するノズルから50 cm付近以前で決定されるが、この領域では熱放射の寄与がさらに大きく、約36%に達する。

Fig. 7 Nusselt's number (Nu) as a function of Reynolds number (Re); obtained by this work (—), reported by Kase & Matsuo[5](···), Shimizu et al.[14](---), and Kikutani et al.[15](-·-).

Fig. 8 The individual contributions to the energy dissipation from the surface of the spinline are plotted against the distance from spinneret. Each curve represents the absolute value of each component, and "Radiation from nozzle surface" and "Radiation from air" should be read negative.

このうち糸からの熱放射が51%, ノズル面から糸への放射熱が-14%に相当する。したがって PEEK の様に高押出温度を要する熔融紡糸では紡糸線上での熱放射が重要な役割を果たしている。また本研究で用いた紡糸装置

Fig. 9 Velocity gradient profiles for the spinline of PEEK. Mass flow rate is (a) 3.5 g/min or (b) 7.1 g/min. All symbols are same as those in Fig. 1

Fig. 10 Apparent elongational viscosity profiles for the spinline of PEEK. All symbols are same as those in Fig. 1

のノズル面は半径55 mmの円形であるが、ノズル面からの熱放射はほぼこの半径と等しい距離まで大きな影響を及ぼしていることがわかる。式7より形状因子はノズル面半径とノズルからの距離で決まるため、より大型の紡

Fig. 11 Apparent elongational viscosities plotted against reciprocal of estimated spinline temperature. Elongational viscosities, three times of the shear viscosities reported by Goto[16], and Saito & Ishida[17], also are plotted in the figure. All symbols are same as those in Fig. 1

糸装置を使用する工業的生産ではこの影響は更に大きくなることが予想される。

5.2 紡糸線上での変形

紡糸線上での糸直径 D から糸速度 v を算出した後、2次・3次多項式適合平滑化微分法[17]により伸長歪速度 dv/dx を求めた(図9)。図より伸長歪速度が最大になる位置は、吐出量が多いほど、また巻取速度50 m/minよりも巻取速度100 m/minの方が、それぞれノズルから離れる。また吐出量3.5 g/minでは巻取速度150~200 m/minで再びノズルに近づく。

糸の細化は何れの条件でも糸温度200℃以上で殆ど終了する。この温度はPEEKのガラス転移温度に比べて著しく高いことから、PEEKの溶融紡糸線での変形・固化には結晶化が深く関わっていると考えられる。紡糸線での細化が主に起こる領域での温度プロフィールには巻取速度依存性が殆ど無いことから、変形位置の移動は主に紡糸線上での結晶化による硬化が原因となる。即ち巻取速度50~100 m/minでは冷却速度が速くなることによって結晶化時間が短くなる効果が優先するために結晶化度が低下し、吐出量3.5 g/min、巻取速度200 m/minでは明瞭な配向結晶化を示すことから配向結晶

化による結晶化速度増加の効果の方が優先してよりノズルに近い位置で結晶化が起こるようになる〔2〕。この様に紡糸線上での結晶化が細化挙動に大きな影響を与える系での現象論的扱いは林ら〔18〕によって報告されているが、非線形現象であるため一般的な扱いは難しい。ここでは見かけ伸長粘度を求め、その特徴を抽出することに努める。

巻取張力から式2によって求めた紡糸線張力と伸長歪速度を式4に代入することによって紡糸線上での見かけ粘度が求められる(図10)。測定された直径の差から得られる伸長歪速度はばらつきが大きく、この値を分母として計算する見かけ伸長粘度は伸長歪速度が小さい領域では信頼性が低いため、除いた。図より見かけ伸長粘度はノズルから離れるに従ってほぼ指数関数的に増加する。見かけ伸長粘度を5.1で見積った紡糸線温度の逆数に対してプロットした(図11)。この図では吐出量による差はあまり見られなくなる。その代わり、巻取速度50 m/minの紡糸線で伸長粘度の増加が速いことが明瞭になる。巻取速度50 m/minの場合、見かけ伸長粘度が 10^6 Pa·sに達するのは280～290℃なのに対し、他の紡糸条件では230～240℃である。また吐出量3.5 g/min巻取速度200 m/minの場合、高温での粘度が低く、温度低下につれて急激に増加する傾向がみられる。後藤〔19〕および妻藤、石田〔20〕によって報告されたせん断速度 1 s^{-1} におけるPEEK樹脂のせん断粘度を3倍した値も同時に示す。ニュートン流体の場合、伸長粘度はせん断粘度の3倍になる。〔21, 22〕。せん断粘度は何れも歪速度が大きいほど小さくなることから、今回求めた見かけ伸長粘度よりも同一歪速度で約1桁小さく、温度依存性も小さい。

一般に式4で定義される伸長粘度 η は温度および応力(もしくは歪速度)の関数として扱われることが多いが、この2変数のみでは上記のみ見かけ伸長粘度を説明することはできなかった。応力履歴を考慮した考察が必要になる。PEEKの場合、結晶性高分子であるため、紡糸線上での結晶化もしくは結晶核形成の影響が考えられる。見かけ上の高粘度を示すのは伸長に伴って元来融液中に多数存在する結晶核〔23〕や新たに生成した分子鎖束縛点の間の分子鎖が緊張するためと考えられ、現象論的には小山ら〔24〕の示すような伸長粘度の立ち上がり現象に対応する。また吐出量3.5 g/minで紡糸した場合、巻取速度110 m/min以上で複屈折度が飽和する傾向がみられ、配向結晶化が観察され始めるが、結晶化度は6%に過ぎない〔2〕。冷却速度は巻取速度にはほぼ比例して増加するのに対し、結晶化速度は分子配向が低い場合には巻取速度の影響をあまり受ないが、分子配向がある値以上にな

ると結晶化速度が急増する〔25〕。従って、巻取繊維の結晶化度は巻取速度100 m/min付近で一旦減少した後、配向結晶化によって次第に増加するのではなからうか。以上のことから、巻取速度50 m/minではゆっくりと等方的に結晶化するために比較的ノズル近くから、また吐出量3.5 g/min、巻取速度200 m/minでは配向結晶化が起こるために細化終了間際で急激に、それぞれ見かけ伸長粘度が増加する様に思われる。

5.3 紡糸線上での構造形成

図4に吐出量3.5 g/min、巻取速度100 m/minについて推定した紡糸線応力を示す。この図より紡糸線応力の変化率の最も大きいノズルから30 cm付近で、複屈折度も急激に増加している。しかし、紡糸線応力と複屈折度は必ずしも比例していない。その原因として、Ziabicki〔26〕の示したような粘弾性体であることによる分子配向の遅れも考えられるが、この場合は主に配向結晶化に伴う分子配向増加が原因であろう。配向結晶化による分子配向増加は配向結晶化が起こり始めるよりも低い巻取速度で起こり、巻取速度(巻取応力)に対して飽和する傾向を示す〔27〕。図5に示すように、PEEKの場合も分子配向は巻取応力に対して急増後飽和する傾向がみられる。また同一巻取応力で吐出量が多い方が分子配向が大きくなるのは、固化点付近での冷却速度が遅くなるために配向結晶化が進み易くなるためではなからうか。

謝辞および付記

本研究に際し、御指導・ご助言を賜りました東京工業大学の高久明教授および信州大学の鳥海浩一郎教授、研究をまとめる機会と場を与えていただきました信州大学の奈倉正宣教授、実験に協力して頂きました富士川知大氏に感謝致します。また本研究には信州大学の高寺・中井氏が作成されたデータ解析・作図プログラム“Graph Ver. 12”を活用させていただきました。尚この研究の一部は第10回繊維連合会(1984・東京)にて発表したものです。

APPENDIX 記号および単位

A	: 糸の断面積 = $\pi D^2/4$	(m^2)
C_p	: 糸の定圧比熱 = $534 + 1.90T$ ($T < T_g$) = $852 + 1.57T$ ($T > T_g$)	($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
D	: 糸の直径	(m)
F	: 紡糸線張力	(N)
f	: 形状因子	($-$)
g	: 重力加速度 = 9.80	($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)
h	: 熱伝達係数 = $k_a \cdot Nu/D$	($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

k_a	: 空気の熱伝導率=257	($\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
Nu	: ヌッセルト数	(—)
Q	: 糸表面から放出される熱量	($W \cdot m^{-2}$)
Re	: レイノルズ数	(—)
R_s	: ノズルヘッド下面の半径=55	(mm)
T	: 糸温度	(K)
T_g	: ガラス転移温度=416	(K)
T_n	: ノズルヘッド温度=673	(K)
T_r	: 室温=295	(K)
v	: 糸速度	($m \cdot s^{-1}$)
W	: 吐出量	($kg \cdot s^{-1}$)
x	: 紡糸線上での位置	(m)
ΔP	: ノズル前後での圧力差	(Pa)
ΔT	: ノズル前後での温度差	(K)
ε	: 糸の放射率=0.9	(—)
ε_n	: ノズルヘッドの放射率=0.7	(—)
η	: 糸の伸長粘度	($Pa \cdot s$)
λ	: ステファン-ボルツマン 定数=56.7	($nW \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$)
ν	: 空気の動粘度=15.3	($\mu m^2 \cdot s^{-1}$)
ρ	: 糸の密度	($Mg \cdot m^3$)
	= $1.351 - 2.96 \times 10^{-4} T$ ($T < T_g$)	
	$ 1.441 - 5.15 \times 10^{-4} T$ ($T > T_g$)	

文 献

- 清水二郎, 鞠谷雄士, 大越豊, 高久明, 織学誌, **42**, T-461, (1985).
- 清水二郎, 鞠谷雄士, 大越豊, 高久明, 織学誌, **43**, T-507, (1987).
- 許甲鎮, 北尾敏男, 木村良晴, 谷口五十二, 織学誌, **41**, T-1 (1985).
- S. S. Song, J. L. White, and M. Cakmak, 織学誌, **45**, 243 (1989).
- 加瀬晋, 松尾達樹, 織機誌, **18**, 188 (1965).
- 松尾達樹, 大沢義幸, 化学増刊, **39**, 75 (1969).
- 安田浩, 杉山博茂, 梁川博生, 織学誌, **35**, T-370 (1979).
- McAdams, "Heat Transmission 3rd Ed.", (1954).
- 伊東克彦, プラスチックス, **35**, 33 (1984).
- D. J. Kemmish and J. N. Hay, *Polymer* **26**, 905 (1985).
- S. Z. D. Cheng, M. Y. Cao, and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **19**, 1868 (1986).
- S. Z. D. Cheng, S. Lim, J. H. Judovits, and B. Wunderlich, *Polymer*, **28** 10 (1987).
- Y. T. Liao, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 706 (1991).
- S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1755 (1986).
- 清水二郎, 島崎恒蔵, 島海浩一郎, 三井孝夫, 織機誌, **25**, T34 (1972).
- 鞠谷雄士, 河原豊, 松居隆之, 高久明, 清水二郎, 成型加工, **1**, 333 (1989).
- A. Savitzky and M. J. E. Golay, *Analytical Chem.*, **36**, 1627 (1964).
- 林清秀, 谷勝也, 石原英昭, 安田浩, 織学誌, **48**, 541 (1992).
- 後藤善久, 工業材料, **33**, 80 (1985).
- 妻藤照夫, 石田博士, プラスチックス, **35**, 96 (1984).
- F. T. Trouton, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A77** 426 (1906).
- 佐野雄二, 化学増刊, **39**, 43 (1969).
- D. J. Blundell and B. N. Osborn, *Polymer*, **24**, 953 (1983).
- 小山清人, 井上良徳, 田中克史, 成形加工, **1**, 327 (1989).
- 清水二郎, 奥居徳昌, 鞠谷雄士, 織学誌, **37**, T-135 (1981).
- Ziabicki, 織学誌, **26**, 147 (1970).
- 大越豊, 近田淳雄, 三枝伸司, 井出利彦, 島海浩一郎, 織学誌, **48**, 563 (1992).