Annual Review '71

紡 糸 工 学

片 山 健 一

1. は じ め に

紡糸工学についての 1970 年のレビュー¹⁾は、大沢によって行われているので、ここではそれ以後のものを拾ったが、説明の都合上重複しているものもある。

紡糸工学は学問の広汎な分野にわたっているので、その全体をレビューするのは、能力的に不可能に近い。そこでこのレビューは熔融紡糸中の構造形成に関連のある報文に重点をおくが、その他の分野のものも不完全ながら集めておいた。

2. 溶 融 紡 糸

熔融紡糸では、紡口 capillary 内での流れの安定性の問題^{2,3)}、capillary を出て直後の die swell (Barus 効果) についての論文が多い⁴⁻⁹⁾。この die swell を経てから、ポリマーは伸長変形を受けながら冷却固化するわけであるが、この間に繊維の構造がどのように形成されて行くかは、下に示す因子間の関係図をもとにして考える必要がある。(矢印は直接に影響のあることを示す)

従来、紡糸工学では、伸長粘性を $\eta = \eta_0 \exp(E/kT)$ (η_0 : 定数) として、ニュートン性を仮定し、伸長粘度に対する変形速度や、流れの歴史の影響などよりは、温度依存性を重視する立場をとってきた。最近になって、伸長粘度の非ニュートン性に関する報文がふえてきたが¹⁰⁻¹³⁾、White¹⁴⁾はモデル紡糸機を用いて、等温箱中で紡出糸の直径変化と引き取り張力を測定し、引き取り張力から等温での伸長粘度を求めることによって、その

非ニュートン性を立証した。そして、メルトの網目構造モデル (山本, Lodge ら) に基づいて、流れの歴史を考慮した積分構成式による取り扱いを行っている。

最近、超高速紡糸によって、後延伸を行なうことなく、強力な繊維を得る方法に関心が寄せられているが、この場合、ポリマーの細化過程での安定性、ないしは可紡性が問題となる。紡糸中の破断には、凝集破断と毛管波破断の 2 つの機作が考えられているが¹⁵⁾、Han は前者の機作と伸長粘度の非ニュートン性によって、可紡性を理論的に考察している¹⁶⁾。

結晶性高分子の熔融紡糸で、メルトの伸長変形によってひきおこされる分子配向が、結晶化の動力学とモーロロジーに大きい影響を及ぼすことは、すでによく知られているが¹⁷⁾、詳細についてはまだ不明な点が多い。分子配向によって、同一温度で結晶化速度が著しく増大する原因は、2 つの面から考えられる。その一つは熱力学的なもので、変形によるエントロピーの減少が、融点を増大させるためであり^{18,19)}、もう一つの原因は速度論的なもので分子鎖の配向によって、結晶-液相界面の自由エネルギー障壁が低くなることによると考えられている。山本と White は、架橋高分子の変形量と融点、結晶化度、応力の関係を統計力学的手法で論じ、応力に関して通常のゴム弾性の式と、大伸長に関する Flory の表式を包括した表式を得ているが^{20,21)}、個々の網目が生成消滅をくり返している系に対して、このような理論が望まれる。その際、結晶化後のモーロロジーも十分考慮する必要がある。またこのような分子論的な立場からの取り扱い方が確立すれば、ゴム弾性論の場合と同じように、少なくとも結晶化前の応力と複屈折の関係を知らることが可能になるであろう。紡糸中の分子配向の単純化した理論は Ziabicki によって与えられているが²²⁾、実際の測定として、Dumbleton の PET に関するもの²³⁾、石橋らのナイロン-6 に関するもの²⁴⁾ がみられる。また、石橋らは、ナイロン-6 の非等温下での結晶化現象について報告している²⁵⁾。

分子配向下の結晶化のモーロロジーは、shish-kebab

Fibers Spinning

KEN-ICHI KATAYAMA

旭化成工業(株)繊維加工研究所 主任研究員

構造, row-structureとして知られ, 未延伸糸の構造と密接な関係があるが, これらの構造の結晶核は延伸鎖から出来ているといわれている。溶液のかきまぜ結晶化を含め, 分子配向下での結晶化に関連する報告は非常に多いが, 紡糸工学に関係が深いので集録しておく²⁶⁻³²⁾。

Porter らは, Instron 毛細管レオメーターに高圧 (～2000 気圧) をかけて, 毛細管の流入部で, 高せん断応力下でポリエチレンを配向結晶化させ, 高融点高透明度のヤング率の高い配向物 (Orientation factor 0.996) が得られたと報告しているが, 将来, 紡糸の新しい process となる可能性を強調している³³⁻³⁵⁾。

3. 溶液紡糸

溶液紡糸では, 「繊維の形成と構造の発現(Ⅱ)」(繊維学会編)が出た³⁶⁾。滝沢による溶液紡糸の一般論を序論として, 再生繊維, アクリル繊維, ビニロン, アセテートなど乾式紡糸あるいは湿式紡糸で製造されている市販繊維のほとんどすべてについて, その紡糸条件と構造形成, 得られた繊維の性質との関係が論じられている。また, 大沢らによって, 乾式紡糸の現象論的解析の例 (アセテート-アセトン系, PVA-水系, PAN-DMF系, ウレタン-DMF系) が, 同著者らが完成した理論の応用として, 境界層律速近似を用いて論じられている³⁷⁾。湿式紡糸での凝固過程については, ポリマー, 溶媒, 非溶媒の三成分系の相平衡図を使った Ziabicki の一般的な考察があるが³⁸⁾, PAN-チオシアン酸ナトリウム系についての紡糸過程の工学的解析が Han らによって行なわれている^{39,40)}。

湿式紡糸でも, 化学変化を伴わない場合は, 上に引用したような数学的解析の例があるが, 化学変化が紡糸過程でおこる場合は, このような解析は困難になり, 構造形成の過程もすこぶる複雑である。ビスコースレーヨンの紡糸条件による微細構造変化については, Gröbe らの一連の研究がある⁴¹⁻⁴⁴⁾。

文 献

- 1) 大沢; 繊維と工業, 3, 893 (1970)
- 2) G. V. Vinogradov, M. L. Friedman, B. V. Yarlykov & A. Ya. Malkin; *Rheologica Acta*, 9, 323 (1970)
- 3) J. Vlachopoulos & S. Lidorikis; *Polymer Eng. Sci.*, 11, 1 (1971)
- 4) C. D. Han & M. Charles; *Trans. Soc. Rheology*, 14, 213 (1970)
- 5) C. D. Han, M. Charles & W. Philippoff; *Trans. Soc. Rheology*, 14, 393 (1970)
- 6) C. D. Han & M. Charles; *Trans. Soc. Rheology*, 14, 409 (1970)
- 7) W. W. Graessley, S. D. Glasscock & R. L.

- Crawley; *Trans. Soc. Rheology*, 14, 519 (1970)
- 8) E. B. Bagley & H. J. Duffey; *Trans. Soc. Rheology*, 14, 545 (1970)
- 9) R. I. Tanner; *J. Polymer Sci.*, A-2, 8, 2067 (1970)
- 10) G. V. Vinogradov, V. D. Fikhman, B. V. Radushkevich & A. Ya. Malkin; *J. Polymer Sci.*, A-2, 8, 657 (1970)
- 11) G. Marrucci; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9, 514 (1970)
- 12) R. I. Tanner; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9, 688 (1970)
- 13) J. F. Stevenson & R. B. Bird; *Trans. Soc. Rheology*, 15, 135 (1971)
- 14) D. Acierno, J. N. Dalton, J. M. Rodriguez & J. L. White; *J. Appl. Polymer Sci.*, Preprint
- 15) A. Ziabicki; 繊維学会特別招待講演会テキスト, p. 193 (1970)
- 16) C. D. Han; *Rheologica Acta*, 9, 355 (1970)
- 17) 片山; 高分子, 19, 589 (1970)
- 18) K. Kobayashi & T. Nagasawa; *J. Macromol. Sci.*, B 4, 331 (1970)
- 19) 物延, 藤原, 山下; 工化, 73, 1420 (1970)
- 20) 山本, J. L. White; 第19回高分子討論会講演予稿集, 921 (1970)
- 21) M. Yamamoto & J. L. White; *J. Polymer Sci.*, A-2, 9, 1399 (1971)
- 22) A. Ziabicki; 繊維誌, 26, 147 (1970)
- 23) J. H. Dumbleton; *Text. Res. J.*, 40, 1035 (1970)
- 24) T. Ishibashi, K. Aoki & I. Ishii; *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 1597 (1970)
- 25) 石橋, 青木, 石井; 高化, 27, 186 (1970)
- 26) A. J. Pennings & M. F. J. Pijpers; *Macromolecules*, 3, 261 (1970)
- 27) A. G. Wikjord & R. St. John Manley; *J. Macromol. Sci.*, B 4, 397 (1970)
- 28) A. G. Wikjord, D. H. Page & R. St. John Manley; *J. Macromol. Sci.*, B 4, 413 (1970)
- 29) C. A. Garber & E. S. Clark; *J. Macromol. Sci.*, B 4, 499 (1970)
- 30) A. M. Rijke, J. T. Hunter & R. D. Flanagan; *J. Polymer Sci.*, A-2, 9, 531 (1971)
- 31) A. Wereta, Jr. & C. G. Gogos; *Polymer Eng. Sci.*, 11, 19 (1971)
- 32) K. Yamaura, Y. Hoe, S. Matsuzawa & Y. Go; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 243, 7 (1971)
- 33) J. H. Southern & R. S. Porter; *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 2305 (1970)
- 34) J. H. Southern, R. D. Ulrich & R. S. Porter; *J. Appl. Phys.*, 41, 4284 (1970)
- 35) J. H. Southern & R. S. Porter; *J. Macromol. Sci.*, B 4, 541 (1970)
- 36) 繊維学会編; 繊維の形成と構造の発現(Ⅱ), 化学同人 (1970)
- 37) Y. Ohzawa & Y. Nagano; *J. Appl. Polymer*

- Sci., 14, 1879 (1970)
- 38) A. Ziabicki; 織学誌, 26, 156 (1970)
- 39) C. D. Han & L. Segal; *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 2973 (1970)
- 40) C. D. Han & L. Segal; *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 2999 (1970)
- 41) A. Gröbe & H. J. Gensrich; *Faserforsch. u. Textiltechnik* 21, 67 (1970)
- 42) H. J. Gensrich & A. Gröbe; *Faserforsch. u. Textiltechnik* 21, 163 (1970)
- 43) A. Gröbe & H. J. Gensrich; *Faserforsch. u. Textiltechnik* 21, 470 (1970)
- 44) H. J. Gensrich & A. Gröbe; *Faserforsch. u. Textiltechnik* 22, 21 (1971)

(昭和 46 年 10 月 11 日受理)

軟質包装におけるニュース

樹脂およびフィルム製造業者が開発した新しい加工技術と新材料が、軟質包装加工でニュースになっている。そのうちで共押出について次に述べる。

二層共押出用の代表的なダイ構造を図に示す。これは Du Pont 社の技術サービス研究所で、ナイロンと、アイオノマーの、共押出に使われるダイである。各層の相対的な厚さは、根本的にはダイに連結する各押出機の吐出量により調節され、第二義的には調節用ボルトにより行なわれる。二つの押出機はその押出温度が統一されることが必要である。すなわち、吐出量対スクリー回転速度は運転範囲の温度において測定されねばならない。運転温度は普通高い融点の樹脂に適するよう決められる。ナイロンとアイオノマー(すなわち Surlyn)の共押出では 520°F, アイオノマーと LDPE では 400°F で行なわれた。

ときには運転温度はポリアーレオロジーをベースにせず、二層間の接合がよくできるような温度をベースにして選ばれる。これは層間接着が、ときどき温度に依存することがあるためである。

共押出用スロットダイには、単一マニホールドと多数マニホールドタイプがある。単一マニホールドダイは重合体の流れが一緒にアダプタまたはマニホールド自体に入る。多数マニホールドダイは複雑な構造でかな

り高価である。その長所は多数マニホールド構造により各重合体層の厚さを、個々に調節できることである。重合体の流れはダイランド上部で合流する。一般に多数マニホールドダイは、取扱う重合体の種類により各種各様である。

このほかに、スクリー技術の高度化、欧州の高せん断速度押出、0.4~0.5 mil 極薄 HDPE フィルム、2軸延ライン、通気性フィルムなどについて述べてある。

MILLER A

D 338 *Plastics Technol* 17 [1] 35~37 (1971)

(「海外技術ハイライト」 Vol. 5, No. 3 から転載)