紡糸のレオロジー

紡糸は成形加工の一種であり、ここではレオロジーが大きな役割を演じる。レオロジーの教科書にあるのは理想化され、単純化された条件下での物の挙動であり、数学的に厳密な理論が構成されている。他方実際の紡糸では条件が複雑で、他の変化とレオロジー的变化とが併起するので、理論は簡単に適用できない。しかし厳密に解析するのが目的でなく、近似であっても、さらに仮りに理論上異論があろうとも実際上の効果を得ることが目的のとき、それにはそれなりの方法があるわけでここではそのいくつかの例を示した。理論が強力な武器となったことも事実だが、取扱やすいところだけを研究するわけにはいかない。紡糸はいろいろの科学技術の組合せの上になりたっていて、解はしばしば他の領域における知識から得られる。紡糸について純レオロジストや他の領域の人々の智恵が借りられれば幸いである。

西 海 四 郎*

1. 序 論

紡糸のレオロジーについてはすでに多くの文献があり、学問的にもかなり組織化されてきた¹⁾。それで、ここでは実際の紡糸に関する具体的な問題のレオロジーの側面を述べることにしたい。内容は定性的であるが、問題の意味は専門外の読者にも理解していただけたと思う。

実際の問題は個々の素工程内で原因が入り、その結果がそこで顕在化するのではなく、紡糸・延伸の全体の工程にわたって関係することが多い。したがってここでは問題の中心になる工程の箇所できりあげることにする。まず始めに紡糸工程全体について略述し、次に具体的問題に入っていく。

紡糸とは繊維形成能のある原料から繊維状の、つまり

細長くてある程度の力学的特性をもつ物体を得るための操作である。これは成形加工の一つであり、流動と変形に基く以上、レオロジーがその中心の学となる。この工程は第1図のように多くの素工程からできているが、延伸工程との区分は便宜上のものである。

通常第1図中の(1)から(10)までを紡糸といっているが、連続重合紡糸の場合には重合工程から紡糸液(3)が供給される。またナイロン6やポリエチレンテレフタレートの熔融紡糸の場合、4,000 m/min 程度の高速で紡出糸を引取ると、延伸糸に近い特性を示す糸が直接得られるから、この場合には延伸工程と分離できない。これらの素工程の中で製品の繊維構造したがって製品特性に強く影響を与えるのは(7)と(11)、(12)であり、近時はこの内容も明らかになってきた。(7)のうち冷却は溶融方式、脱溶媒は乾式および湿式の一部、化学反応は湿

第1図 紡糸・後処理工程

* Shiro NISHIUMI 東レ株式会社（繊維研究所・520 大津市園山3丁目）主任研究員
Rheology of Melt Spinning.

式の一部と反応紡糸とに対応する。蚕糸の形成は脱溶媒と関連している。筆者は溶融紡糸の経験しかないので、以下それを中心に述べていく。

2. 紡糸工程のレオロジー

ポリマーを単に糸状の形にするだけなら、プラスチックの板や塊を刻んでもよいわけであるが、こうして糸状の物体をつくったとしても、それは弱くて使いものにならないであろう。この点では紡糸はあめやうどんの製造とは違って、むしろ針金の製造に似ている。針金の場合には棒から出発してダイスを通して細長く伸ばしていき、この間に結晶を並べてやる。ポリマーの場合、紡糸および延伸工程で伸長することにより、異方性の構造となり、力学的な強度も現われる。つまり紡糸は変形と構造形成の操作である²⁾。この他にフィルムから繊維が分割によってつくられるが、この場合もフィルムは一方に分子が並んでいなければならない。

ここで構造にふれたが、レオロジーはもともと現象論であって、対象は開かずの箱 (Black Box) として取扱、その内容である構造については問題にしていなかった。すなわち対象の特性つまり刺激に対する応答を、予測あるいは記述できればよいとする立場をとる。別にこんな“節操”はいらないので、構造を考えていけばよい。

3. 紡糸工程の問題

紡糸も製造技術の一つであり工学的に検討される。工学は一般に最適化を指向するので、紡糸工程の検討も最適化を目的としている。すなわち高品質高性能の製品を低原価で安全かつ容易につくり出すことである。このために工程の安定化を図り、均一性を上げ、目標に応じて原料や設備を調整し、さらに製造方式自体を改善する。紡糸の場合には製品として、毛羽(単糸が切れて糸束からつきでている部分)や糸切れやムラのない糸、高強力糸、衣料にして着用したとき表面にピル(毛玉)がでない糸、特殊な光沢や手ざわりをもつ異形断面糸、自己ケン縮性をもつ複合糸などを得ることである。また装置としては単位量の投入(結局は原価になる)に対する生産量の大きい装置、操作性がよく、安定で安全な装置がその目標となる。これらに対しレオロジーがどのように活用されるかを以下に述べる。

3-1. 単糸間の織度ムラ

一般に製品は均一であることが望ましい。ロット間でも、ポビン(糸管)間でも、そしてポビン内では単糸間でも、さらに単糸内でもそうである。場合によっては不均一なものも望まれるが、それは制御された分布とでもいうべきもので、均一化できる能力が前提となる。

溶融紡糸の場合、一つの口金には複数本のポリマー吐

出孔-口金孔-があるが、各単糸の太さ(線密度でいうと織度)がそろうためには、各孔から出るポリマー液の流速-容量あるいは質量速度-が等しくなければならない。ところが普通そうはならないのである。つまり単糸間に織度のムラが生じる。吐出速度は孔の形・加えられる圧力・液の粘度によって定まるが、このうち孔の形は高精度に加工できるし、圧力も機械的に十分均一化できるから、結局粘度のムラに原因があることが推定される。ところでポリマー輸送路には壁がある以上、壁近くの部分に対応する流管の速度は中心近くのそれに比べて低く、滞留時間が長くなり、熱変性により粘度が変化する。一つのメルター(溶融部)に対し一つの口金に対応する場合にはまだよいが、多分岐型(複数の口金)の場合には口金間・口金内での粘度の不均一が問題になる。粘度は数百ポイズ以上だから層流で、かきまぜ型の混合は起こらない。口過層である砂層でアミダクジ式に流管の相対位置の変化がありそうだが、現実には狭い範囲で起こるにすぎない。これは理論的にもそうである。均一化のためには力づくで混合する方法と、滞留時間を補償する方法がある。前者は説明するまでもないが、後者は一智慧ほしいところである。つまり使える理論式は流動の式くらいで、目標は滞留時間の均一であり、そのための境界条件の決定が問題である。数学的に解くのは実際的でなく、実物について正に cut and try をやるのは大変であるから、レオロジカルに等価と見なせる系で近似値まで追いつめる。最終的には本物でやるのであるが、いずれにせよ複雑な形の流路内での流動は解析できなくても、制御することはできるし、それで実際上意義がある。

3-2. Die Swell と Melt fracture

口金に達する前には上の他に dead pocket とか stagnant zone の問題がある。実際に必要なのはその水力学的解析ではなく、実現可能な手段でこれらを実質的に無害にすることである。

さて口金出口では流れの断面積が口金孔のそれよりも大きくなることが普通で、これを Die Swell, Stream Broadening などと呼ばれている。これは粘弾性液体に

西海四郎氏 昭和26年
大阪大学理学部化学科卒業、昭和30年東洋レーヨン株式会社に入社。以来“テترون”を中心として溶融紡糸、後処理工程の研究に従事、現在は製品研究に着手。趣味は旅、雑学、美術鑑賞、釣り、スキー、スケート、山登り。

みられ、ふつうの純粘性液体では縮脈といって流れの断面積は口金孔のそれよりも小さくなる。前者は Barus 効果によるとされるが、実際上これによる障害はない。これはレオロジストの興味をひき、数多くの研究がなされた。理論的には弾性流入効果としてよりも法線応力効果としてみるのが優勢といわれる³⁾。粘弾性液体が孔に流入するとき蓄えられる弾性エネルギーが出口で解放される結果、伸びていたゴムが縮むように断面積が増すともいえるし、孔内での流動時ずりがかかっている粘弾性液体は常時法線方向—孔の軸に直角の面内—に圧力が発生し、これが出口で液直径の拡大をもたらしともいえる。

前者であれば孔流入部の形をなめらかにし、孔長を増して残留エネルギーを減らせれば、ふくれる程度は軽減するはずである。しかし孔を長くするのは工作上も保全上も不利である。後者であれば問題はずりの程度と法線応力効果に関する物質特性に依存する。両者とも孔直径を大きくし、緩和をすすめれば現象は弱まることを示す。いずれにせよ溶融紡糸で問題なのはポリオレフィン類でナイロンや PET では実害はないらしい。

これに対し Melt fracture は一般に困る現象である。それは口金孔からの流れがなめらかに流下せず、ねじれたり、不規則な表面を示す現象である。ただしこれは容易に避けられる。この現象に関する研究も非常に多い。いずれにせよ現象論的にはずり速度とずり応力の関係がある臨界値の上下で異なる形式をとり、流れの形式がこの間で振動することと関係するらしい。そうだとすると思いきり圧を上げれば消失するはずだが、その点についてはわからない。

これに関し筆者は次の実験を行なった⁴⁾。流体力学によると断面が縮小・拡大する流れはそれぞれ安定・不安定であるといわれる⁵⁾。等長で最小直径の等しい (1) 円錐状、(2) 円柱状、(3) 逆円錐状の孔をもつ口金で実験すると、先びらきの (1) が Melt fracture の発生臨界ずり速度がもっとも低く (3) が最大つまりもっとも発生しにくい。一方圧力から考えられる抵抗は (1)>(2)>(3) の順で

ある。さらに流れのふくらみは (3)>(2)>(1) の順になる。石英製口金をつくり光弾性的に検討したのが第 2 図であって、ここで見られるとおり (3) では等色線密度および数が少なく、低圧であることがわかる。また管内では壁面に平行な縞が見られる。これとは逆に (1) では入口での縞密度が高く、その形は昇圧とともに大きくなり、他方管部に入ると急に減少する。昇圧すると入口部の縞は振動し始め、カラー写真では白く写る。これとはほぼ同時に流出物の Melt fracture が始まる。ここには PE の例を示したが、PET でも緩和された形で同様の現象が見られる。孔は軸対称形であるから縞模様の定量的解釈は複雑であるが、これだけでも孔の形の効果はよく理解できる。

以上の実験から Melt fracture を防ぐには先しぼり形の口金孔、それへのなめらかな導入部が望ましく、また孔径を大きくし、粘度を下げるがよいことがわかる。しかし孔をむやみに大きくはしない。それは液柱の安定性と後に述べる可紡性の問題に関連する。

3-3. Tea Pot Effect

口金面には離型剤を塗る。これは液が口金出口から面に沿うよう曲がるのを防ぐためであるが、これはきゅうすから茶を注ぐときのヨダレくりの現象と関係がある。レオロジストはこれを Tea Pot Effect とか Vorticity Effect とかいう。原因が表面近くにあるときには簡単に修正できるが、内部にあるときには修正はむずかしい。

3-4. 異形断面糸の紡糸

絹のフィブロイン繊維に似せて、断面が三葉形の合成繊維が製造されている。それは口金の形を変えてつくるのだが、それには別にこうした理論が用いられているのではない。現在では糸条形成の機作がわかっているから、Dynamic Programming 手法により、コンピュータを用いて目標の糸断面から口金の形を逆算できるかも知れない。しかし実際は試行錯誤まさに cut and try で孔の形を決めるのである。この場合は Y 字形の孔の各枝間の角度と長さ幅の決定の問題に帰する。Y 字形から

第 2 図 P. E.

三葉形への変形力はポリマーの表面張力—数十dyn/cm—であり、その速度を規制するのは粘度であって、それは温度の関数である。定性的な考察はこれくらいで、他の条件は特に通常のものとかかわらないとすれば、紡糸屋の仕事はこの cut and try を手ぎわよくやることにかかってくる。

3-5. 高強力糸・抗ピル性糸の紡糸と曳糸性

タイヤコードなど産業用繊維には高強力が要求される。このためにはポリマーの重合度を上げるのだが、理論的にはまだはっきり説明できないものの、現在のところではこの考えにより高強度の糸が得られるのも事実である。さてこの場合熔融粘度をむやみに上げないために紡糸温度を高めるのだが、これには熱分解の問題があり、おのずから上限がある。この制限内で紡糸すると、紡出後熔融粘度は急激に上昇するから、流れは急に細くなる、つまり変形速度が高くなる。これで糸が切れるようなことはないが、得られる未延伸糸はあまり伸びない、というよりもこの変形過程をゆるやかにすることにより延伸倍率の高い未延伸糸が得られる。その原因には構造的なものも考えられるが、形態的なものも考えられる。

一方、織物表面にできるピルを防ぐために、低強度の糸が考えられるが、これには低重合度のポリマーが用いられる。このとき融点は変化しないから、適当な紡糸温度は狭い範囲に限られる。低粘度のポリマーを紡糸しようとする液滴化する傾向によって紡出糸は切れやすい。

ここで曳糸性あるいは可紡性が登場してくる^{1),2)}。この曳糸性には物質側のそれと、操作条件側のそれとがある。まずどうしても糸にならない物質は曳糸性がないという。そうでなくてもある条件を満たさないと曳糸できない。細くなるように引張っても切れなければ曳糸できるわけで、この条件が問題となる。この条件が満たされやすいほど、つまり広い範囲で紡糸ができるとき、場合によっては得られる糸の特性を制御しやすいほど曳糸性がよいと考えられる。紡糸するとき液柱が切れる、つまり破壊が起こる。これによって曳糸が限定されるわけだが、この破壊にはピッチのような固い物質をひきちぎるときのように変形に追従できないで切れるぜい性破壊と、液滴化によって切れる場合がある。あるいは緩和によって抗張力が低下して、それによって切れる場合も考えられる。上記の例には後2者の原因が働いているように思われ、少なくとも曳糸性に関する研究結果が解決の方向を示したことも事実である。すなわちこの両破壊機作—ぜい性および塑性と液滴化—の間の領域で紡糸が行なわれる。曳糸長がこの場合実質的に無限大であるのは糸条が固化するからであって、融点以上では理論的にはどこかで塑性および界面張力によって切れるはずである。

曳糸性のあるポリマー液は粘弾性をもつこともよく知られている。ところでガラスにはそれが無いのに繊維に

なるから始末が悪い。これは高粘性の流下液体が凍ったものだが、定義という網からすりぬけるものはどの世界にもあるものらしい。

3-6. 未延伸糸構造と物性の制御¹⁾

融液が冷却されながら伸長されていくとき、どのようにして構造・形態ができていくのか。この機作は科学的興味をひくとともに、所望の未延伸糸をつくるのに何をどう制御したらよいかを教えるという実際の意義もある。この過程には空気との熱の授受や、空気による流体力学的抵抗があり、紡出流内でも温度分布が存在するから、レオロジーだけをとり出して調べられない。またこの状態はその大部分がポリマーの融点とガラス転移温度との間で存在する。それを静止させると結晶化が起こるから、他の状況下での物性測定は不可能である。観測とは対象に物理的刺激を与えて対象の応答をみることから始まるが、たいていの力学的刺激は糸を乱してしまうという難点がある。

これらに対し、実験的に温度-直径(あるいは速度)、必要に応じて複屈折、X線により結晶化度が求められ、他方理論的に次の連立方程式を解くことが試みられた。すなわち (1) 連続・運動量・エネルギー式、(2) レオロジー式、(3) 状態の熱力学式、(4) 状態パラメーターの動力学式、これに加えるに (5) 流動光学的関係式、(6) 結晶化の式がある。(1)と(2)はまず了解できよう。(3)はたとえば粘弾性の温度特性であり、(4)は温度変化の動力学を示すものである。レオロジー的には(1)~(4)で記述できるが、構造を考えると(5)と(6)が問題になり、(1)~(4)の結果とそれとを組合せると構造の変化が求められる。

これら理論と実験とは現在よく一致する。すなわち現在では紡糸過程での変化が電算機内でシミュレートできる状態にある。つまり条件(ポリマー特性・装置特性・運転条件)を規定すれば紡出ポリマーがどのような温度・張力・形態・構造を経て未延伸糸のそれになるかがだいたい予言できる。重要な知見は配向がいわゆる粘弾性域での変形により起こること、ナイロンやPPの結晶化・配向が巻上げ後にガラス転移温度以上のところで進行することなどである。

問題が未延伸糸の特性制御であれば、それはいわば終端制御 terminal control の問題であり、特性(相)空間内で糸が経由する軌道 trajectory—つまり糸の特性が経てきた履歴—は二次的な問題となる。この軌道の最適化には別の評価関数たとえば実現しやすさとか安定性とかが問題になり、それが紡糸屋の腕のふるい所である。この軌道の指定には相空間内における運動方程式が必要だが、それこそ上記の連立方程式に他ならない。口金(起点)および巻取位置(終点)での諸量が決めれば、紡出流に対する操作量としては空気を介しての伝熱と張力だけがあり、それをどうきめるかが操業屋と装置屋の間

題となる。紡出流まわりにある随伴気流の問題も次第にとかれ、これが装置側へ feed back され、制御はより精密になった。いずれにせよ、この領域では基礎的な研究が問題の急所を指摘し、指導原理となったといえよう。

3-7. 複合系の紡糸

バイメタル効果によるケン縮糸を得るために、複合系の紡糸が行なわれ、現在ではかなり複雑な形態・特性をもつ繊維を得ることが試みられている。試行錯誤により大部分の問題は実際的にとかれたが、この中にもレオロジー的な考えが暗黙のうちに用いられている。このほかに混合紡糸、ポリマーブレンドの問題もあるが、これはレオロジストにとって強い挑戦であると思われる。

4. 結 言

以上の他に多くのレオロジーの応用問題が紡糸工程に存在する。いずれにせよ研究の大部分は実際的な問題から逆行して行なわれており、かりに純粋な基礎的研究から出発したように見えても、その背景では問題意識をもって基礎的な情報に接していたといえよう。科学にも技術にも解析と組立の両面があり、技術は主として後者を扱うが、技術屋も科学的興味があるので、物事を分

析しすぎる傾向がある。全体の目的を保ち、所期の課題を解くに足るだけの解析が終れば、それ以上は black box として組立に向かう必要がある⁶⁾。一方知的源泉としての純粹知識がなければ、技術の進歩はなく、経験の累積にとどまり、活動の効率は低下する。紡糸工程ではレオロジーが大きな役割を演じる。しかしそれは常に連立の形で存在するので、紡糸屋にとってはこの工程に関連する周辺科学技術の少なくとも定性的理解と、それによる問題の分析と再結合の機能が要求される。

文 献

- 1) 繊維学会：化学増刊 39, 化学同人 (1969); H.F. Mark, S.M. Atlas: *Man-Made Fibers; Science and Technology* (Interscience Publ. 1967)
- 2) Eirich: *Rheology*, 3, 553 (1960); B.R. Roberts: *Rheology of Spinning*
- 3) 山本三三三：高分子, 19, 49 (1970)
- 4) 西海四郎：レオロジー懇談会 (高分子学会, 1969 11 東京)
- 5) 藤本武助：水力学概論, p.120 (養賢堂, 1960)
- 6) 三重野博司：システム科学, No. 76, p. 22 (1969)

求人・求職欄利用規定

(7号より求人欄掲載手数料を変更いたします)

(求人・求職リストは本号) 923ページにあります。

1. 掲載の申込

求人 求職欄掲載申込書(ハガキで下記にて請求のこと)に所定事項記入のうえ、掲載手数料、掲載原稿を添えて、下記宛て書留便で郵送すること(申込の受理通知は出状しない)。

郵便番号 104 東京都中央区銀座 5-12-8 本州ビル
高分子学会 求人・求職係

2. 掲載

掲載申込締切は毎月20日とし、翌々月の1日に発行される会誌「高分子」の求人・求職欄に掲載される。

求人には P, 求職には J で始まる一連整理番号を1件ごとに付して掲載する。ただし、求職者の掲載回数は3回とする。なお引続き掲載希望者は改めて申し込まれたい。

3. 掲載手数料

3-1. 求人欄の利用掲載手数料は第1表のとおりとする。

a) 200字(、や。も字として数える)を越える場合は、巻末の広告ページに掲載し、求人欄には、100字まで(会員無料、会員外4500円)の概要を紹介し、本記事の掲載ページを明示する。

b) 求人欄利用者で匿名を希望する場合は、掲載1回につき

第1表 求人欄掲載手数料(円/回)

行 数*	正会員	維持会員		賛助会員		会員外	匿 名 手 数 料
		2回/年 まで	3回/年 以上	2回/年 まで	3回/年 以上		
2 行まで	1,000	0	1,000	1,000	1,500	2,500	(2,500 円 照会1件 につき 500 円)
4 行まで	2,000	1,500	2,000	2,000	2,700	4,500	
8 行まで	4,000	3,000	4,000	4,000	5,400	9,000	
8 行 1/2ページ/1 回 以上 1 ページ/1 回			15,000 30,000		15,000 30,000	15,000 30,000	—

2,500円、照会1件につき500円の手数料を別に追加される。

c) 営利を目的としない団体・機関の利用掲載手数料は、50字まで無料とする。50字以上は第1表による。

3-2. 求職欄の利用掲載料は、第2表のとおりとする。ただし70字以上は取り扱わない。

第2表 求職欄掲載手数料(円/回)

行 数*	会 員	会 員 外
3 行まで	0	2,500
4 行まで	500	3,500

4. 原稿の書き方

4-1. 25字の横書き B5判原稿用紙に書き、余白に必ず連絡先、氏名を記入のこと。

4-2. 求人の原稿は、求人側の必要事項(会社概要や希望職種など)を明確に記すこと。特に制限はない。

4-3. 求職の原稿は、求職の希望、専攻、経験年数、学位、年齢、など、実例に沿って必要と思われることを明確に記すこと。

5. 応募・照会

5-1. 求人に対する応募は、会誌「高分子」に掲載された求人 P ナンバーを記して直接求人側に連絡すること。ただし求人側が匿名の場合は、本会の求人・求職係に照会のこと。

5-2. 求職に対する照会は、J ナンバーを記し、本会求人・求職係宛て書面で照会すること。他の方法による照会は受け付けない。

6. その他

6-1. 求人(匿名の場合)求職の機密は厳重に保持する。

6-2. 本会は求人・求職については一切保証の責任を負わない。

* 1行は23字とする。点やカンマ、空白の箇所も含める。