総 合 論 文

Spinning Rheology (2)—Analysis of Melt Spinning Behaviors and its Application

Hideaki ISHIHARA, Seishu HAYASHI, and Hiroshi YASUDA

*Katata Research Center, Toyobo Co., Ltd.,
2-1-1 Katata, Otsu, Shiga 520-02*

There are many rheological problems in melt spinning process. They can be classified into two categories i.e., the problems in shearing flow and those in extensional flow. The former is concerned with extrusion of molten PET (polyethyleneterephthalate) through spinneret orifices. Bagley's plots showing the relationship of pressure drop to L/D of orifice were done to obtain the end correlation in the capillary flow of PET. By using this end correction values, the relaxation time of molten PET was estimated to be around 2×10^{-3} sec under some assumptions.

With regard to the problems in the extensional flow three typical and important examples were shown from both experimental and theoretical aspects.

(1) Fine denier filament spinning for obtaining fibers with less than about $10 \mu\text{m}$ in diameter is a challenging theme in the meaning of a conflict with extensional flow instability, so called draw resonance phenomenon. To solve this difficulty, it can be suggested that optimal spinneret orifice design will be required for instance. (2) High speed spinning is a process of stress-induced crystallization of PET. Dependence of spinning behaviors such as neck-like deformation and mechanical/structural properties on PET molecular weight was investigated. Crystallization of higher molecular weight PET was found to occur at lower spinning speed compared with that of lower one. (3) Air jet melt spinning for multifilament system was investigated both theoretically and experimentally. Computation results showed a good agreement with experimental ones in terms of the stretching speed in ejector. Birefringence values of as-spun fibers can be estimated by using computed outputs.

Key words: Melt spinning / Rheology / Shear flow / Extensional flow / Draw resonance

紡 糸 レ オ ロ ジ ー (２) — 溶融紡糸挙動の解析と応用 —

石 原 英 昭*・林 清 秀*・安 田 浩*

（原稿受理：1991年7月5日）

1. 緒 言

溶融紡糸は溶融された高分子体が細孔から押し出され、冷却固化されながら、一定の太さを持った繊維を形成させるプロセスである。

この単純なプロセスの中にも複雑な現象が発生し、その現象の解析や得られた繊維の特性について工業的にも学術的にも、また実験的にも理論的にも、多くの技術者や研究者によって検討されてきた。検討の対象になってきた課題は多岐にわたるが、主に定常的な紡糸現象に関するものと、紡糸の不安定性に関するものとに大別されよう。後者については、既に当総合論文の「紡糸レオ

* 東洋紡績(株)総合研究所 〒520-02 滋賀県大津市堅田 2-1-1

ロジー(1)¹⁾で詳述したが、そこでの議論は溶融体がノズルオリフィスを出た後の、つまり伸張流動域での不安定性(代表的にはドローレゾナンス現象)に関するものであった。

溶融紡糸によるポリエステルやポリアミド(ナイロン)などの汎用素材の繊維化においても、衣料用や工業用などの用途に応じた品質設計がなされ、紡糸の条件が最適化されると同時に生産性を考慮した様々な工夫がなされる。それにより各条件に応じたいろいろな現象が紡糸過程で現われ複雑化していく。しかし、基本的にはそれぞれの現象をレオロジーの基礎問題として理解することが大切であり、従って紡糸レオロジーの研究が重要となってくるわけである。

本報告では、著者らの実験結果を基にいくつかの現象を例に挙げ、その特徴を述べると共に工業的な応用についても言及する。さらに、理論的なアプローチとして紡糸シミュレーションの例についても報告を行う。

2. ノズル近傍での溶融ポリマーのレオロジー

溶融紡糸を理解するための初歩は、溶融体がノズルオリフィスから押し出される前の剪断流動域における特性を把握することにある。溶融体がどの程度の粘性を持ち、どの程度の緩和時間を持つことによって、ノズルオリフィスの設計や押し出し条件の最適化に関係してくるためである。著者らの実験データを基に紡糸過程におけるノズル近傍の有り方につき考え方を述べてみる。Fig. 1はノズルオリフィスの概略図である。溶融体は計量ポンプで一定量がこのノズルに輸送され、それぞれのオリフィスに分配される。この溶融体は比較的広い流路を流れた後、狭い流路(L部)に縮流されて口径Dのオリフィスから開放される。これが紡糸の第一歩である。このL部における剪断流動の挙動は、後の紡糸過程で

Fig. 1 Schematic representation of spinneret orifice. D_s denotes maximum diameter of spinline caused by die swell.

の糸条の状態や捲き取られた繊維の特性に影響を与えるものであり、剪断速度 $\dot{\gamma}_a$ や剪断応力 τ_a を用いて議論される。

$$\dot{\gamma}_a = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (1)$$

$$\tau_a = \frac{\Delta P \cdot D}{4L} \quad (2)$$

ここで、 L および D はFig. 1に示したオリフィスの値、 Q は体積吐出量、 ΔP はノズルの背圧である。つまり、この $\dot{\gamma}_a$ や τ_a が限界値を越えると、剪断流動不安定性の代表とも言えるメルトフラクチャーやシャークスキン現象が発生する²⁾。これらの現象が発生し始めると糸条表面に微小な歪みが現われ、繊維の物性を悪くするだけでなく、紡糸中での糸条破断の原因にもつながる。従って、 $\dot{\gamma}_a$ や τ_a の値をできるだけ小さくするためのオリフィスの設計が重要になるわけであるが、単に小さくするために例えば式(1)の D を大きくし過ぎると、今度は伸張流動不安定性のドローレゾナンスが発生し易くなる¹⁾。このように溶融紡糸の条件設定は複雑であり、総合的に例えば吐出量や紡糸速度をも考慮しながら最適化されなければならないが、レオロジー的にオリフィスのディメンションは重要な意味を持っていることが理解できる。次に式(2)に基づいた実験と考察につき述べる。

Bagley³⁾は、粘弾性流体の弾性効果のためオリフィスの実長(L)が、あたかもそれより長くなることから、流入過程での圧力損失を補正するため、末端補正係数 n_c を導入し剪断応力として次式を与えた。

$$\tau_w = \frac{\Delta P \cdot D}{4(L + n_c \cdot D/2)} \quad (3)$$

この n_c の値は、背圧 ΔP と L/D の関係から一般的に求めることができる。Fig. 2は、ポリエチレンテレフタレート(極限粘

Fig. 2 Bagley's plots showing relationship of pressure and L/D as functions of spinning temperature and shear rate.

度0.58)の溶融紡糸実験による ΔP と L/D の関係である。押し出し時のノズル温度と、式(1)で計算した剪断速度に対する依存性を表している。 ΔP の切片は ΔP_{ent} 、つまり流入口の圧力降下であり、本来

$$\tau_w = \frac{(\Delta P - \Delta P_{\text{ent}}) \cdot D}{4L} \quad (4)$$

と表示される。これは式(8)と等価であり、従って

$$\Delta P = \left(\frac{2}{n_c} \cdot \Delta P_{\text{ent}} \right) \cdot \frac{L}{D} + \Delta P_{\text{ent}} \quad (5)$$

となる。つまり直線の $\Delta P=0$ を与える L/D の値は $n_c/2$ であり、これにより末端補正係数を求めることができる。Table 1に n_c の結果をまとめた。 n_c が剪断速度やノズル温度によって変化することが理解できる。PhilippoffとGaskins⁴⁾は、粘弾性流体がノズルへの流入過程で弾性エネルギーが蓄積されるとして、 n_c を溶融体の粘性効果と弾性効果の二成分に分けられるとした。

$$n_c = n_c' + \frac{S_R}{2} \quad (6)$$

ここに、 n_c' は粘性流体のCouetteの補正といわれる幾何学末端補正係数で、岩浪ら⁵⁾は $n_c'=0.77$ を報告している。 S_R は弾性回復可能な剪断歪で、剪断流動中に蓄積された弾性エネルギーが法線応力差となって発現していると考えられている。剪断におけるフックの法則により、

$$\tau_w = G \cdot S_R \quad (7)$$

の式が与えられる。ここに、 G は剪断弾性率を示している。さらに、 S_R は剪断速度 $\dot{\gamma}_w$ と緩和時間 λ との間に、

$$\lambda \cdot \dot{\gamma}_w = S_R \quad (8)$$

が成立する。また、溶融粘度 η は G および λ との関係で、

$$G \cdot \lambda = \eta \quad (9)$$

となる。Table 1にこれらの値をまとめた。この表から紡糸時の溶融粘度は大体1,000~2,000ポイズであり、緩和時間は 2×10^{-3} 秒程度であることが理解できる。また、この緩和時間は剪断速度の増大や押し出し温度の上昇により小さくなることが確認される。溶融体の緩和時間の見積りに関し、Tanner⁶⁾はバラス効果から回復可能な S_R を、

$$S_R = \sqrt{2(B^6 - 1)} \quad (10)$$

から求め、式(8)から緩和時間を求めている。ここに、 B はバラス比でFig. 1中の値を用い、 D_s/D と定義される。Table 2は、剪断速度とドラフト比 ψ_w (=捲取速度/押し出し速度)を変化させたときの実験結果である。これからもわかるように、緩和時間はやはり 2×10^{-3} 程度である。

この緩和時間の推定の重要さは、紡糸時の剪断流れの安定性を維持するためであり、無次元数 D_e (デボラ数)をできるだけ1より小さくするための設計の狙いがある。つまり、オリフィス縮流部(Fig. 1のL部)における滞留時間 t^* は、

$$t^* = 8 \cdot L/D \cdot 1/\dot{\gamma}_w \quad (11)$$

で求められ、緩和時間 λ と

$$D_e = \lambda/t^* \quad (12)$$

の関係がある。 L/D やオリフィス口径 D の設計の考え方の重要性が理解できよう。

3. 紡糸過程でのレオロジー

いくつかの伸張レオロジーの例を示す前に、紡糸技術全体の中でそれらが占める位置付けをTable 3に示す。最初の例は極細繊維の紡糸である。単一ポリマーの溶融紡糸でどこまで細い繊維が得られるかは工業的にも学術的にも興味ある説題であり、主に伸張レオロジーの代表的な不安定性現象であるドローレゾナンスが関与してくる。2つめの例は高速紡糸である。糸条形成過程で配向結晶化に伴う構造変化が起こり、物性に変化が現われると共に、糸条はネック変形を示す。3つめの例は、理論的なアプローチとして紡糸シミュレーションにつき述べ、特にスパンボンド紡糸を例に詳しく報告を行う。

3・1 極細繊維の紡糸におけるレオロジー

糸条断面の直径が数 μm 以下の極細繊維を作る方法として、いくつかの特殊な紡糸法が開発されている。Table 3に示したメルトブロー法や海島型複合紡糸法がその例である。しかし、ここでは通常の単一ポリマーによる溶融紡糸、つまり例えばポリエチレンテレフタレート(PET)の溶融体が一定量押し出され、一定の紡

Table 1. Rheological parameters of molten PET polymers obtained from Bagley's plots.

紡糸温度 (°C)	末端補正係数 n_c	回復可能な S_R	剪断応力 $\tau_w \times 10^{-6}$	弾性率 $G \times 10^{-5}$	緩和時間 $\lambda \times 10^3$	溶融粘度 η ポイズ	剪断速度 $\dot{\gamma}_w \times 10^{-3}$
285	1.6	1.66	0.854	5.14	1.80	925	0.92
276	1.8	2.06	1.09	5.29	2.24	1185	0.92
267	2.3	3.06	1.29	4.22	3.32	1401	0.92
285	2.8	4.06	1.86	4.58	1.80	824	2.25
276	3.0	4.46	2.21	4.96	1.98	982	2.25
267	3.4	5.26	2.53	4.81	2.34	1126	2.25

Table 2. Relaxation time obtained from die swell measurement.

剪断速度 $\dot{\gamma}_w \times 10^{-3}$	ドラフト比 ψ_w (捲取速度/吐出速度)	バラス比 D_s/D	回復可能な S_R	緩和時間 $\lambda \times 10^3$
0.708	27.1	1.16	1.69	2.39
0.708	33.1	1.13	1.47	2.08
1.13	27.1	1.19	1.92	1.70
1.13	33.1	1.17	1.77	1.57

糸速度で捲取られていく場合のレオロジーについて触れる。極細化のためには、ノズルオリフィスからの溶融体の吐出量を減少させていくことになるが、ある吐出量以下になると糸斑が増大し、周期的な斑が発生してくる。Fig. 3 はウースターイーブンネステスト、つまり静電容量型の繊維の太さの変動測定装置を用いて

Table 3. Classification of spinning technologies.

Fig. 3 Diameter fluctuations obtained using Uster evenness tester, depending on orifice diameter and throughput.

測定された太さの変動の結果である。PET 溶融体の押し出し時の吐出量、およびオリフィス口径の依存性を示している。吐出量が小さく、またオリフィス口径が大きい程、周期的な変動の大きくなっていることがわかる。これはドローレゾナンス現象の発生によるものであり、いくつかの特許^{7),8)}にも言及されている。吐出量が小さかったり、またオリフィス口径が大きいことは、実質のドラフト比 (= 捲取速度/吐出速度) の大きいことを表しており、ドラフト比の増大に伴いドローレゾナンスが顕著となり、振幅と周期が大きくなることを予測した理論解析^{11,9)}と合致する。Fig. 4は、Fig. 3 のデータを基に吐出量とウースター値 (URI, 糸斑のメジャー) の関係を示したものである。吐出量やオリフィス口径の糸斑に及ぼす効果がよく理解できよう。これらを模式的に示すと、Fig. 5 のようになる。図中の安定、不安定域はドローレゾナンスの発生性に関するものであり、工業生産的には安定領域で紡糸することが必須である。そのためには他の紡糸条件やポリマーの溶融レオロジーも含め総合的に最適化されなければならない。

3・2 高速紡糸におけるレオロジー

溶融紡糸における紡糸速度が約 400m/分以上になると、PET の場合、糸条形成過程で配向結晶化が起り、細化プロファイルや構造物性に变化が現われる。これらについては多くの研究結果が報告¹⁰⁾されているが、ここでは極限粘度 IV の異なる PET について、著者らが行った紡糸実験結果を示す。Fig. 6 は、紡糸速度 (紡速) と得られた繊維の乾熱収縮率の関係を示したものである。X 線的には収縮率10%を与える紡速が、大体配向結晶化の開始点に相当しており¹¹⁾、IV=0.75 の繊維では既に400m/分で、IV=0.59 の繊維では 5,000m/分近くで10%になっている。IV の大きい、つまり分子量の大きい程、糸条形成過程で配向結晶化が速く起きることを意味している。Fig. 7 および Fig. 8 は、IV の違い

Fig. 4 Relationship of URI (value of diameter fluctuation) to throughput.

Fig. 5 Schematic representation of relationship between URI and throughput.

Fig. 6 Relationship of shrinkage of as-spun fibers to take-up speed for two different IV polymers.

による細化プロファイルの比較である。オリフィスから押し出された溶融体は冷却されながら細化、固化していくが、紡速の増大と共に細化の仕方が急激であることがわかる。また、IVの大きい方がより紡速の低い状態から急激な変化を示すようになっており、紡糸過程でノズルからのある位置において、一種のネック変形が起こっていることを現わしている。この現象を最初に発見したのは Perez¹²⁾である。著者らはこの現象の発生メカニズムを配向結

Fig. 7 Spinline diameter profile as a function of distance from spinneret point ($IV=0.59$).

Fig. 8 Spinline diameter profile as a function of distance from spinneret point ($IV=0.75$).

晶化による剪断変形に起因しているものと推定している。

紡糸速度に依存したいくつかの代表的な構造と物性に関する例を、Fig. 9～12に示す。Fig. 9は複屈折率 Δn と紡速の関係である。紡速の増加と共に Δn は大きくなるが、6,000m/分を超えると逆に小さくなっている。このような傾向はFig. 10の繊維の比重と紡速の関係にも見られ、またFig. 11の繊維の破断強度には端的に現われている。これらの紡速の増大に伴う挙動は、空気摩擦による糸条表層部のスキン構造の発現、あるいは結晶化速度の増加と結晶化に必要な滞留時間の減少とのかね合いと解釈されている。Fig. 12は繊維の融点と紡速の関係である。紡速の上昇に従い融点が大きくなっており、緻密な結晶構造の形成されていることが推定される。

このように高速紡糸は工業的には、高生産性の期待とその繊維の特性をよく理解した上で、最大限に特徴を引き出した利用の仕方が大切であろう。

3.3 スパンボンド紡糸の紡糸シミュレーション

先の2例は捲取部を有した溶融紡糸の実験に基づいた結果を示したものであるが、ここでは不織布を生産するときに採用される Air Jet Melt Spinning、つまり捲取部が無く糸条の牽引力が高速流体で行われる紡糸につき、その理論解析例を示す。著者らは

Fig. 9 Relationship of birefringence to take-up speed.

多くの紡糸シミュレーションプログラムを開発し、実用的に発展させ工業的に役立ててきた。Air Jet 紡糸の多フィラメント系に関する解析は、今まで文献には見あたらず、著者らの報告が初めてと思われる¹³⁾。Fig. 13はAir Jet 紡糸の模式図である。ノズルから距離 D_{NJ} の位置に設置された Ejector により糸条が牽引される。この紡糸過程を記述する基礎式は Table 4 に示され、基本的には連続の式、運動量の式、熱収支の式およびレオロジー式が

Fig. 11 Relationship of fiber breaking strength to take-up speed.

Fig. 10 Relationship of fiber density to take-up speed.

Fig. 12 Relationship of melting point of fibers to take-up speed.

Fig. 13 Schematic representation of air jet melt spinning process.

Table 4. Fundamental equations of air jet melt spinning.

Equation of continuity

$$\frac{dA}{dX} = -\frac{A}{V} \cdot \frac{dV}{dX} \quad (1)$$

Equation of motion

$$\frac{dF}{dX} = G \left(\frac{dV}{dX} - \frac{g}{v} \right) + 0.00023 (Av^2)^{0.195} \cdot v \quad (2)$$

Equation of energy

$$\frac{dT}{dX} = - \left(2 \frac{\sqrt{\pi A}}{C_p G} \right) \cdot h(T - T^*) \quad (3)$$

Equation of rheology

$$\frac{dV}{dX} = \frac{F}{A\beta} \quad (4)$$

where

A : Cross-sectional area	x : Distance from spinneret
V : Velocity	F : Tension
G : Throughput	g : Gravity constant
T : Temperature	T^* : Ambient temperature
C_p : Specific heat	

Table 5. Equations of heat transfer coefficient and tensile viscosity.

Heat-transfer coefficient

$$h = 0.473 \times 10^{-4} A^{-0.334} v^{0.334} \left[1 + \left(\frac{8V_y}{V} \right)^2 \right]^{0.167} \quad (5)$$

Tensile viscosity

$$\beta = K_1 [\eta]^{K_2} \exp \left[\frac{E}{T+273} - K_3 \right] \quad (6)$$

where

V_y : Cooling air velocity	E : Activation energy
$[\eta]$: Intrinsic viscosity	K_1, K_2, K_3 : Constants

Fig. 14 Schematic representation of (i, j) cell for multi-filament system.

ら成り立っている。これらを連立して解く場合、熱伝達係数や伸張粘度の見積りが必要であるが、Table 5 の式を仮定し用いた。一方、多フィラメント系の記述は複雑であるが、Fig. 14 に示したような糸条 $N(j-1)$ と $N(j)$ の間に単位要素を考え、ここでの冷却風の温度および風速、さらに糸条の走行に伴い移動する随伴流を考慮して Table 6 の式が誘導される。さらに、Ejector による空気摩擦力やその関連式を Table 7 にまとめた。各式の誘導やそれらの式の物理的意味については先の報告¹³⁾で詳述したが、ここではいくつかの計算例と実験結果との対応について述べる。Fig. 15 は Ejector での糸条の速度、つまり延伸速度 V_L と Ejector の Air Jet 圧との関係である。通常の熔融紡糸では、糸条の最高走行速度は捲取速度であり、糸条条件の一つとして設定されるが、この場合の V_L は設定値ではなく、一種の Output 量として結果値となる。従って、この方式で紡糸された繊維の太さ、つまり繊度も Output 量となる。Fig. 15 には計算値と実験値の対比を各 D_{NJ} につき示したが、よく一致しているのがわかる。Fig. 16 は、 V_L の一つのオリフィスから吐出される量との関係である。図には冷却風の風上から 1 例目と 6 例目の糸条についての計算結果を示した。これら列数間で僅か 30 m/分程度の V_L 差しかなく、不織布製造においてこの製糸条件は問題のないことを表していよう。紡糸された不織布が実用的に使用可能かどうかは、その力学的な特性や熱収縮特性に依存している。そのおおまかな

Table 6. Equations for multifilament system.

Cooling air velocity in multifilament system

$$v_y(i,j) = \frac{L(j-1)}{L(j)} V_y(i,j-1) - \frac{N(j-1)[q(i,j-1) - q(i-1,j-1)]}{L(j) \Delta x(i)} \quad (7)$$

Ambient temperature in multifilament system

$$T^*(i,j) = \frac{V_y(i,j-1)T^*(i,j-1)L(j-1)\Delta x(i) + N(j-1)q(i-1,j-1)T^*(i-1,j)}{V_y(i,j)L(j)\Delta x(i) + N(j-1)q(i,j-1)} + \frac{2N(j-1)\sqrt{\pi A(i,j-1)} h(i,j-1) [T(i,j-1) - T^*(i,j-1)] \Delta x(i)}{\rho^* C_p^* [V_y(i,j)L(j)\Delta x(i) + N(j-1)q(i,j-1)]} \quad (8)$$

where

 $N(j)$: Spinline j $\Delta x(i)$: Cell length on the x direction $q(i,j)$: Entrained air volume $L(j)$: Effective cooling width ρ^* : Density of air

Table 7. Equations of air drag.

$$F_w = C_f (V_a - V_w)^2 \frac{\rho_a}{2} \pi D L$$

$$C_f = R \alpha_e^\beta \quad R_e = \frac{(V_a - V_w) D}{\nu_a}$$

$$\alpha = K_1 P_1^2 + K_2 P_1 + C$$

$$V_a = a_1 P_1 + b_1 \quad \rho_a = a_2 P_1 + b_2$$

where

 C_f : Coefficient of friction V_a : Air velocity V_w : Spinline velocity ρ_a : Air density P_1 : Air pressure D : Spinline diameter L : Contact length between spinline and air jet flow

Fig. 15 Relationship of stretching speed to air jet pressure depending on the distance between spinneret and ejector.

Fig. 16 Computation results of the throughput-stretching speed relation for multifilament system.

メジャーが繊維の配向度 Δn である。適正な Δn を与える製糸条件を推定することは工業的に重要であり、シミュレーション技術が役に立つわけである。Fig. 17 は Δn の計算値と実測値との関係である。計算値は Output 量である V_L を関数にした経験式で求めることができる¹³⁾。このような関係は、通常の熔融紡糸につき安田ら¹⁴⁾によって報告されている。

4. おわりに

熔融紡糸のレオロジーとして、剪断流動域と伸張流動域についていくつかの例を説明してきた。一つの合成繊維を製造するためにも、多くのレオロジカルな観点からの考慮が必要であり、工業的

Fig. 17 Calculated and observed birefringence values.

に最適化されるために幅広い研究がなされてきた。今後も高分子工業の発展のために、レオロジーの基礎から物事を考えることが大切であると思われる。

文 献

- 1) Ishihara H, Hayashi S, *J Soc Rheology, Japan*, **17**(1), 19 (1989).
- 2) Boudroaux E, Cuculo JA, *J Macromole Sci-Rev Macromol Che, C* **16**(1), 39 (1978).
- 3) Bagley EB, *J Appl Physics*, **28**(5), 624 (1957).
- 4) Philippoff W, Gaskins FH, *Trans Soc Rheology*, **2**, 263 (1958).
- 5) Iwanami S, *J Mach Soc*, **18**, 52 (1952).
- 6) Tanner RI, *J Poly Sci*, **8**, 2067 (1970).
- 7) EP 0025812 (1981).
- 8) Kokai Tokkyo S 56-79715 (Toyobo).
- 9) Ishihara H, Kase S, *J Appl Polym Sci*, **20**, 169(1976).
- 10) Ishihara H, Gotoh M, Yasuda H, *J Japan Fiber and Machinery*, **38**, 258 (1985).
- 11) Gotoh M, Yasuda H, *Int Sympo Fiber in Hakone*(1985).
- 12) Perez G, *18th Int Man-Made Fiber Conf*, in Dornbin (1979).
- 13) Ishihara H, Hayashi S, Ikeuchi H, *Intern Polymer Processing IV*, 91 (1989).
- 14) Yasuda H, Sugiyama H, Yanagawa H, *Seni Gakkaishi*, **35**(9), T-370 (1979).