総合論文

Spinning Rheology (3)—Dry Spinning Behavior and
Characteristics of the Polyurethane Elastic Fibers

Hideaki ISHIHARA, Tetsuo KOTANI, and Seishu HAYASHI

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

Dry spinning behavior of the segmented polyurethane-urea elastomer/solvent binary system was studied theoretically and experimentally. Computer simulation was carried out by solving the partial differential equations numerically for discussing the structure and properties of as-spun fibers. Spinning stress computed at the take-up point was found to be useful for describing the segmental orientations and the aggregate structure of the hard segment in relation to the mechanical properties such as elastomeric character of the fibers.

With increase of the spinning stress, orientation of the hard segment becomes higher. Orientation of the soft segment, however, is almost random regardless of spinning stress, resulting in the origin of the elastomeric character. Dependence of the spinning stress on the hydrogen bond concentration of urea group suggested that the aggregate structure of the hard segment was smaller when the fiber was spun at a higher spinning stress.

紡糸レオロジー(3)

—乾式紡糸挙動とポリウレタン弾性繊維の特性—

石原英昭*・古谷哲朗*・林 清秀*

(1991年7月19日受理)

1. 緒 言

熔融紡糸, つまり熔融された高分子流体が細孔から押し出され, 冷却固化されながら繊維を形成する工程に関しては, 実験や理論の両面から多くの研究がなされている. 例えば, 著者らは当総合論文“紡糸レオロジー (1) および (2)”において既に報告を行い, 関連文献をいくつか紹介した^{1), 2)}. 一方, 乾式紡糸については報告例が少なく, Fokら^{3)~5)}, 大沢ら^{6), 7)}, 佐野ら^{8)~10)}, Brazinskyら¹¹⁾および著者ら¹²⁾に限られるようである. 熔融紡糸と比較し, 高分子へ溶剤による複合系の製糸過程であるため複雑であり, 実験的にも簡単でないためであろう. さらに乾式紡糸によって得られた繊維の構造や物性に関する報告は殆どなく, 著者ら¹²⁾の例が初めてかも知れない. 最近, 古谷ら¹³⁾はポリウレタン弾性体につき紡糸条件を変更したときの繊維の構造と物性について詳細な報告を行い, ゴム状弾性の発現に関し考察を行っている.

本総合論文においては, 著者ら¹²⁾の乾式紡糸に関する理論的研

究と, ゴム弾性に関する紡糸条件効果について, セグメントの配向性や凝集構造の観点から考察を行う.

2. 乾式紡糸の理論的研究

紡糸シミュレーションの研究は多くの研究者によって, 主に熔融紡糸に関する定常現象の解析やドローレゾナンスなどの不安定現象の解析についてなされている. 乾式紡糸のシミュレーションについては報告が少なく, まとまった研究としては大沢^{6), 7)}や著者¹²⁾らの報告が代表的であろう.

著者らは, Fig. 1 のような乾式紡糸設備を想定した紡糸系につき, ゴム状弾性挙動を示すセグメントポリウレタンウレア弾性繊維の紡糸過程のシミュレーションを試みた¹²⁾. 乾式紡糸過程は, ノズルから押し出された溶液が熱風で乾燥固化されながら捲取される過程であり, 熔融紡糸と異なり物質(溶剤)が糸外へ放出されるため糸を記述する基礎式も複雑となる. Table 1 は基礎式をまとめたものである. 全体の式の構成は連続の式, 運動量の式, 熱収支式, レオロジー式およびたわみ式である. さらに, 糸糸

* 東洋紡績(株)総合研究所 〒520-02 滋賀県大津市堅田2-1-1

断面内の溶剤濃度の分布を考慮した微視的物質収支式も付加される。これらの微分方程式を連立して解くことにより、紡糸の定常状態を把握することができるが、計算のためには Table 2 に示したような物性定数や関連式が必要となる。それぞれの記号は Table 3 にまとめて説明した。

Fig. 1 Schematic representation of dry spinning process.

Table 1. Fundamental equations describing the dry spinning process.

Fundamental Equations	
Macroscopic Equations	
(1) Equ. of Continuity	$\frac{dW}{dx} + 2\pi R M_s N_s = 0$
(2) Equ. of Motion	$\frac{dF}{dx} = W \left[\frac{dv}{dx} - \frac{g}{v} \right] + 0.23 \times 10^{-3} \left[\frac{W}{\rho} \right]^{0.195} v^{1.195}$
(3) Equ. of Energy	$\frac{dT}{dx} = \frac{2}{\rho C_p v} \sqrt{\frac{\pi}{A}} [h(T^* - T) - L_s N_s]$
(4) Equ. of Rheology	$F = A \beta \frac{dv}{dx}$
(5) Equ. of Deflection	$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{\rho A g \frac{dy}{dx} - \rho^* v^2 R C_D}{F - \rho A v^2}$
Microscopic Equation	
(6) Equ. of Continuity for Solvent Component	$V \frac{d\omega_s}{dx} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r D \frac{d\omega_s}{dr} \right]$

Table 2. Material properties and related equations necessary for computations.

Material Properties and Related Equations

(1) Mass Flow Rate

$$W = W_p + W_s = \frac{W_p}{1 - \omega_s} = \rho A v$$

(2) Elongational Viscosity

$$\beta = K[1 - \omega_s]^a \exp \left[\frac{E}{T + 273} \right]$$

(3) Binary Diffusivity for Polymer-Solvent System

$$D = K' \exp \left[\frac{-E'}{T + 273} \right] \exp[-k(1 - \omega_s)]$$

(4) Molar Flux of Solvent in Spinline Surface

$$N_s = k_x(x_s - x_s^*) / (1 - x_s)$$

(5) Mole Fraction of Solvent

$$X_s = P_s \omega_s \exp[(1 - \omega_s) + \chi(1 - \omega_s)^2]$$

(6) Vapor Pressure for Solvent

$$P_s = K'' \exp \left[\frac{-E''}{T + 152.24} \right]$$

(7) Mass-Transfer Coefficient

$$k_x = h / k'$$

(8) Heat-Transfer Coefficient

$$h = 0.473 \times 10^{-4} A^{-0.334} v^{0.334} [1 + (8v_y/v)^2]^{0.167}$$

(9) Coefficient of Friction Drag

$$C_D = \gamma R_e^{-0.6}$$

Table 3. Nomenclature on the equations shown in the Table 1 and 2.

A	cross sectional area
C_D	coefficient of friction drag
C_p	specific heat at constant pressure
D	binary diffusivity for polymer-solvent system
E	material constant
K	material constant
L_s	heat of vaporization of solvent
M_s	molecular weight of solvent
N_s	molar flux of solvent at the filament surface
P_s	vapor pressure of solvent
R_e	Reynolds number
T	temperature
T^*	air temperature
W	mass flow rate
W_p	mass flow rate of polymer
W_s	mass flow rate of solvent
g	gravitational acceleration
h	heat-transfer coefficient
k	material constant
k_x	mass-transfer coefficient
v	spinline speed
v_y	flowing air speed
x	distance from the spinneret
x_s	mole fraction of solvent
x_s^*	mole fraction of solvent in the flowing air
y	spinline deflection
α	material constant
β	elongational viscosity
γ	material constant
ρ^*	density of air
ρ	density
ω_s	mass fraction of solvent
χ	solubility parameter

本報告で乾式紡糸の対象にしている素材は、セグメントポリウレタンウレア弾性体のジメチルフォルムアミド溶液である。よく知られているように、このポリマーはハードセグメントとソフトセグメントより構成されるマルチブロック共重合体であり、ハードセグメントは MDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)とジアミン(例えば、プロピレンジアミン)からできている。このハードセグメントは水素結合による物理的架橋構造を形成し、ゴム状弾性変形において応力をささえる役割を持っている。一方、ソフトセグメントは PTMG(ポリテトラメチレングリコール)鎖と MDI より構成され、大変形下でエントロピー弾性の源をなすものである^{13)~15)}。Fig. 2 は、計算によって得られた紡糸の定常状態を示すプロフィールである。糸条の各特性がノズルからの距離

Fig. 2 Computation results of steady state dry spinning process for segmented polyurethane-urea elastomers.

Fig. 3 Schematic representation of equi-distance division in the spinline cross-sectional area.

の関数として表されている。繊維の構造形成の殆どは、繊維断面積 A や速度 V が急激に変化するノズル近傍で決定されていることが予想される。Fig. 3は、断面内の各点での溶剤濃度を計算するための等間隔分割図である。この分割により微視的収支式から、Fig. 4 に示したような糸条各点での溶剤濃度のように分かり、乾式紡糸過程での溶剤の拡散状態が推定される。こうした計算から糸条に残存する平均溶剤濃度が推定され、実測値との対応が Fig. 5 に表される。図からわかるように、計算と実測とは比較的良好に合っており、従ってある紡糸条件での残存溶剤濃度が理論計算から見積られることを表している。これは工業的には重要なことであり、銘柄変更などによる溶剤濃度の変化が、実験することなく知ることができるわけである。捲き取られた繊維中の溶剤残存量が多いと品質上問題となるため、ある基準で設定された限界

Fig. 4 Computed solvent concentration across a filament as a function of distance from spinneret point.

Fig. 5 Comparison between calculated and observed solvent concentrations in as-spun fibers.

残存量に適合しているかどうかの判定が事前にできることになる。

Fig. 6 は、応力～歪曲線における伸度 100% および 300% で繊維の発生する応力値と、計算で得られた捲き取り点での紡糸応力との関係である。図から明らかなように、いずれも直線関係の良い対応を示しており、得られた繊維のある伸度で発生する応力値が計算により推定できることを表している。このように乾式紡糸シミュレーションにより、アウトプットされた物理量が実際の繊維

Fig. 6 Relationship between tensile stresses of the fiber and the spinning stresses calculated.

Fig. 7 Relationship between birefringence of as-spun fibers and calculated spinning stress.

維の特性を予測させるメジャーになり得ることを意味しており、工業的应用に対して意義の深いことである。Fig. 7 は、繊維の複屈折 Δn と計算された捲き取り応力との関係である。図が示すように、 Δn は応力と良い比例関係にあり、セグメントポリウレタン弾性繊維の平均的な分子鎖の配向度が、紡糸過程での応力によって決められていることを示していよう。これが Fig. 6 の力学的特性の応力依存性をも説明する根拠になるものと思われる。

3. 乾式紡糸条件とゴム状弾性挙動

乾式紡糸シミュレーションにより、基本的な紡糸挙動は理解できた。さらに、繊維の微細構造の観点からゴム状弾性挙動を考察するため、Table 4 に示したように紡糸速度と吐出量を変数とした実験を行った。

これらの変数は、乾式紡糸過程で紡糸応力や細化プロフィール、つまり溶剤の拡散蒸発状態に影響を与えるパラメータである。試料はセグメントポリウレタンウレア弾性体の 30 wt% DMF 溶液である¹⁾。Fig. 8には、紡糸応力とノズルからの距離 X との関係を示した。 $X=0$ はノズル点、 $X=1$ は捲き取り点となるよう無次元量化されている。図から分かるように、紡糸速度が大きいく程、また吐出量が小さい程、紡糸応力が大きくなっている。これは繊維形成過程でセグメントに大きな力がかかっていることを表している。つまり繊維の配向性などの微細構造に影響を与えているものと推定される。Fig. 9 は、セグメントの配向性と計算で得られた紡糸応力との関係である。繊維の配向度は赤外二色性比の測定によって求められ、図中でハードセグメントの配向は主に水素結合したウレア基のカルボニル伸縮振動 $\nu(\text{CO})_{\text{B,UA}}$ 、またソフトセグメントは PTMG 鎖のメチル基のワギング振動 $w(\text{CH}_2)_{\text{PT}}$ から評価することができる。この図から興味ある事実を知ることができる。つまり、ハードセグメントの配向度は紡糸応力と共に大きくなるが、ソフトセグメントの配向度は殆ど零近傍であり、たとえ応力が大きくなっても無配向状態にある点である。このことはエントロピー弾性の起源をなすソフトセグメントの状態が、少々紡糸条件を変更してもランダム配向であり、ゴム弾性の挙動発現に対し有利な状態にあることを示している。なお、 $\nu(\text{CO})_{\text{E,UT}}$ は水素結合していないウレア基のカルボニル伸縮振動で PTMG 鎖を連結し、ソフトセグメント中に点在しているため、 $w(\text{CH}_2)_{\text{PT}}$ とよく似た配向挙動を示している。一方、 $\nu(\text{CO})_{\text{B,UT}}$ は水素結合したウレア基のカルボニル振動である。これはハードセグメントとソフトセグメントの界面、およびソフトセグメント中に点在した状態で存在するため、ハードセグメントとソフトセグメントのほぼ中間的な配向挙動を示しているものと思われる。

Fig. 10 および 11 は、各繊維の粘弾性測定結果である。 -60°C 付近の $\tan \delta$ の極大値と位置は、ソフトセグメントの PTMG 鎖の α 分散に起因するものであり、ソフトセグメントの拘束性のメジャーになる。図から分かるように、紡糸速度の増大に伴い $\tan \delta$ の極大値は小さくなり、最大値を与える位置 T_α は高温側

Table 4. Conditions in dry spinning experiment.

Sample designation	L-1	L-2	L-3	H-1	H-2	H-3
Throughput (g/min)	0.780	0.780	0.780	1.250	1.250	1.250
Air Temperature ($^\circ\text{C}$)	230	230	230	230	230	230
Take-up Speed (m/min)	300	450	600	300	450	600

Fig. 8 Spinning stress calculated as a function of distance from spinneret point.

Fig. 10 Temperature dependence of viscoelastic properties of *L* series fibers spun at the conditions listed in Table 4.

Fig. 9 Relationship between segmental orientations of fibers and calculated spinning stress.

Fig. 11 Temperature dependence of viscoelastic properties of *H* series fibers spun at the conditions listed in Table 4.

ヘシフトしている。これは紡糸速度の増大により、ソフトセグメントの分子運動性がハードセグメントドメインとの相混合の増加によって抑制されているものと考えられる¹⁶⁾。Fig. 10 と 11 の $\tan \delta$ に関する結果を計算された紡糸応力に対し、プロットしたのが Fig. 12 である。図から明らかなように、 $\tan \delta$ の最大値 $(\tan \delta)_{\max}$ は紡糸応力が大きくなると減少し、逆に最大値を与える位置 T_{α} は高温側ヘシフトしている。つまり乾式紡糸過程で紡糸応力が大きくなるとともに、ソフトセグメントはランダム配

Fig. 12 Relationship between viscoelastic properties and calculated spinning stress.

Fig. 13 Relationship between hydrogen bond concentrations of urea and urethane groups and calculated spinning stress.

向であるにもかかわらず、セグメントの拘束性は増大していることが理解できる。これは前述のようにハードセグメントとの相混合に関係しているものであろう。Fig. 13 は、ウレア基およびウレタン基の水素結合濃度を示す指標と紡糸応力との関係である。H-UA はウレア基に対する指標であり、

$$H-UA = \frac{A[\nu(\text{CO})_{B,UA}]}{A[w(\text{CH}_2)_{PT}]}$$

で定義される。ここで、分子は水素結合したウレア基カルボニルの伸縮振動の吸光度、分母はメチル基のワギング振動の吸光度である。この指標はハードセグメントの凝集性のメジャーとなり、H-UAの値が大きいことはハードセグメントの構造体の大きいことを示しており、水素結合方向によく成長したラメラ構造の存在が推定される。

一方、H-UTはウレタン基の指標であり、

$$H-UT = \frac{A[\nu(\text{CO})_{B,UT}]}{A[\nu(\text{CO})_{B,UT}] + A[\nu(\text{CO})_{F,UT}]}$$

で定義される。分母は水素結合したウレタン基と水素結合していないウレタン基の吸光度の和であり、分子は水素結合したウレタン基の吸光度である。ウレタン基はハードセグメントとソフトセグメントの界面、およびソフトセグメント中の PTMG 鎖を連結した形で存在しているが、図が示すように H-UT が応力によって変化していないことは、応力がソフトセグメントに対して殆ど影響を与えていないことを表している。これは先に述べたセグメントの配向性に関する傾向と同じである。他方、H-UA は応力と共に減少しており、ハードセグメントの配向度が応力によって大きく影響を受けたように、凝集性にも影響の出ていることがわかる。つまり、紡糸過程で紡糸応力の大きくなる系ではハードセグメントの配向度は高く、凝集組織はより小さくなっていることを示している。こうした事実を基に、紡糸応力の低い場合と高い場合の構造モデルを、その特徴的な差異を理解するため、極めて誇張して模式的に表示すると Fig. 14 のようになる。

Fig. 14 Schematic representation of structure models for the fibers spun at low and high spinning stresses.

Table 5. Mechanical properties of as-spun fibers obtained at the spinning conditions shown in Table 4.

Designation	L-1	L-2	L-3	H-1	H-2	H-3
Denier (d)	34.6	23.4	19.2	57.8	37.5	31.2
σ_b (g/d)	1.35	1.41	1.76	1.16	1.37	1.24
ϵ_b (%)	485	349	303	541	391	323
M100 (g/d)	0.069	0.094	0.125	0.055	0.085	0.109
M300 (g/d)	0.272	0.731	1.250	0.180	0.504	0.897
HL (g · cal/cm ³)	0.76	1.84	3.16	0.49	1.30	2.38
ER (%)	89.0	95.0	96.0	86.8	94.0	96.8

 σ_b : Apparent strength at break ϵ_b : Elongation at break

HL : Hysteresis loss

ER : Elastic recovery

Fig. 15 Relationship between elastic recovery from 100% stretched state and calculated spinning stress.

Table 5 は, Table 4 で示した紡糸条件のそれぞれの繊維の物性をまとめたものである。表から分かるように, 紡糸応力の大きくなる条件で得られた繊維は破断強度が大きく, 伸度は小さく, また途中の伸度100%, 300%での応力は大きくなっている。また, 応力~歪関係での伸張回復過程で得られるエネルギーロス, つまりヒステリシスロスは応力の大きい場合に大きくなり, 弾性回復性も大きくなっている。こうしたゴム弾性挙動は, Fig. 14 に示した弾性繊維の構造に密接に関係しているものと思われる。Fig. 15は, 100%伸度からの弾性回復性を紡糸応力に対してプロットしたものである。応力の増大に従い回復性が良くなっており, この挙動は先に示したハードセグメントの配向性やウレア基の水素結合濃度に関連した動きをしている。弾性回復性がハードセグメントの構造に影響されていることがわかる。

4. おわりに

乾式紡糸過程で直接に精度の良い紡糸応力の測定を行うことは難しいため, 理論計算で求めることを試みた。これによって得られた応力値を, 繊維の微細構造パラメーターと関係付け, セグメ

ントの配向性やハードセグメントの凝集性について考察を行った。さらに, ゴム状弾性特性との関連についても触れ, 結局紡糸応力が繊維形成過程で構造や物性に大きな影響を与えていることが明らかになった。ゴム状弾性発現のメカニズムなどについての詳細な解析が, 今後必要である。

文 献

- 1) Ishihara H, Hayashi S, *J Soc Rheology, Japan*, **17**(1), 19 (1989).
- 2) Ishihara, H, Hayashi S, Yasuda H, *J Soc Rheology, Japan*, **17**, 109 (1992).
- 3) Fok SY, Griskey RG, *Appl Polym Sci*, **11**, 2417(1967).
- 4) Fok SY, Griskey RG, *Appl Sci Res*, **16**, 141 (1966).
- 5) Griskey RG, Fok SY, "A Fundamental Consideration of Dry Spinning" Paper presented at A. I. Ch. E. Conference, Atlanta (1970).
- 6) Ohzawa Y, Nagano Y, *J Appl Polym Sci*, **14**, 1879 (1970).
- 7) Ohzawa Y, Nagano Y, Matsuo T, *ibid*, **13**, 257 (1969).
- 8) Sano S, Nishikawa S, Kagaku Kogaku, **30**, 245 (1966).
- 9) Sano S, Nishikawa S, *ibid*, **30**, 335 (1966).
- 10) Sano S, Seni Kikai Gakkaishi, **30**, 41 (1977).
- 11) Brazinsky I, Williams AG, Lanieve HL, *Polymer Eng and Sci*, **15**, 834 (1975).
- 12) Ishihara H, Tani K, Hayashi S, Ikeuchi H, *J Polym Eng*, **6**, 237 (1986).
- 13) Kotani T, Hayashi H, Ishihara H, *J Macromol Sci-Phys*, in press.
- 14) Ishihara H, Kimura I, Saito K, Ono H, *J Macromol Sci-Phys*, **B10**(4), 591 (1974).
- 15) H, Ishihara, Kimura I, Yoshihara N, *J Macromol Sci-Phys*, **B22**(5-6), 713 (1983-1984).
- 16) Takahara A, Tashita J, Kajiya T, Takayanagi M, MacKnight WJ, *Polymer*, **26**, 978 (1985).