論文

ピッチの溶融紡糸における繊維径変動の解析

松本光昭, 樋口雅一*, 永田保雄**, 砂子洋文***

(平成4年3月18日受理)

Study on Variation of Filament Diameter during Spining of Pitch Fiber

M.Matsumoto, M.Higuchi*, Y.Nagata** and H.Sunago***

New Materials Division, Nippon Steel Corporation;
Present address:Three-D Composites Research Corp., 2-1-6
Sengen Tukuba 305, Japan

*Advanced Materials & Technology research Laboratories,
Nippon Steel Corporation, 1618 Ida,
Nakaharaku, Kawasaki 211, Japan

**Product Research & Development Laboratories,
Nippon Steel Chemical Co., 15-1 Shin Minato
Kisarazu 292, Japan

***Carbon & Gas Div., Nippon Steel Chemical Co.,
13-16 Ginza 5, Chuoku,Tokyo 104, Japan

Short-period variation of filament diameter was measured during melt-spinning of mesophase pitch using Laser-beam scanning diameter-measuring equipment. Filament diameter has been changing continuously owing to change of temperature of atmosphere under the nozzle. Frequency of oscillation of filament diameter was 10~20/s for a small disordering of temperature of atmosphere. Coefficient of variation of filament-diameter variation can be reduced when spinning is done in high viscosity or in high spinning velocity. But the low strength of pitch fiber almost limit to select such a mean.

KEYWORDS: Carbon fiber, Pitch fiber, Spinning, Pitch, Filament diameter

1. 緒 言

新日本製鉄(株)新素材事業本部 現所属(株)スリーディコン
ポリサーチ:〒305 つくば市千現2-1-6

*新日本製鉄(株)先端技術研究所:〒211 川崎市中原区井田
1618

**現所属 新日鉄化学(株)商品開発センター:〒292 木更
津市新湊15-1

***現所属 新日鉄化学(株)炭素材ガス本部:〒104 東京都
中央区銀座5-13

コールタールピッチや石油ピッチを原料とするピッチ系炭素繊維の製造工程はピッチを繊維化する溶融紡糸工程、ピッチ繊維を不溶・不融状態にする不融工程、それを炭化して炭素繊維にする炭化工程からなっている。なかでも紡糸工程は最も重要な工程である。ここではピッチに繊維としての形状が付与されるとともに、分子の配向が決まり、繊維の断面構造が作りこまれる。断面構造の制御はメソフェースピッチを原料とする高性能炭素繊維の製造技術

Fig. 1 Viscosity curve of mesophase pitch, comparing with typical polymer

Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up
C: molten pitch container N: nozzle R: take-up roller
T: Thermocouple and temperature recorder
D: Diameter-sensor by laser and recorder
PC: Personal computer
P: Pressure sensor and recorder
L: Distance between nozzle and take-up roller

上重要な役割を担っており、研究報告も出されている¹⁾²⁾。他方ピッチの細化現象についての研究報告はごく少ない。小山ら³⁾は石油ピッチの細化過程の現象を報告しているが、ピッチ紡糸中の繊維径の変動や破断などの非定常状態についての報告は皆無である。

ポリエステルやポリプロピレンなどの合成繊維の溶融紡糸については、多くの研究者が紡糸の現象論的解析および

紡糸の不安定解析の両面から実施している⁴⁾⁶⁾。定常状態の細化過程に関する現象論的解析のモデルは、物質収支、運動量収支、およびエネルギー収支にもとづくものであるから⁷⁾、物質の性状が判っていればピッチの溶融紡糸にも適用できると考えられる。他方紡糸の不安定解析については、合成繊維では特にドローレゾナンスにもとづく繊維径の変動が重視されており、それに関する研究が多い。それらによると、ドローレゾナンスは、繊維が巻き取り点においてなお溶融状態にある場合の現象とされている⁸⁾。したがって固化の速いピッチの溶融紡糸ではそれにもとづく繊維径の変動は生じにくいと考えられる。むしろピッチの場合は粘度の温度依存性が大きく、また繊維の強度が低いので、外乱にもとづく不安定化すなわち繊維径の変動や糸破断が懸念される。筆者らは単孔紡糸機を用いたメソフェースピッチの紡糸において、ごく短い周期で繊維径、冷却雰囲気温度、ピッチ溶融槽の圧力などを測定し、繊維径の変動率と紡糸条件の関係や、繊維径の変動に及ぼす外乱の影響について研究した。

2. 実験方法およびシミュレーション計算

2.1 紡糸実験

紡糸用ピッチは軟化点300℃のメソフェースピッチを使った。これはFig.1のような粘度特性を持つ。

実験装置はFig.2に示すように単孔紡糸機と繊維径測定装置、温度測定装置、圧力測定装置から構成されている。単孔紡糸機はピッチ溶融槽とノズル、N₂によるピッチ溶融槽への加圧装置、リングコーン型巻き取り機からなっている。この溶融槽にピッチ約20gを入れ330～350℃に加熱し、直径0.3mm、長さ1.2mmのキャピラリーを持つノズルからN₂圧で押し出し、巻き取り機で巻き取った。繊維径の測定にはアンリツ社製M550A型レーザー式外径測定装置を用いた。この装置は糸の法線方向にレーザー光を走査し、レーザー光が繊維で遮られた時間を計測することにより、繊維の外径を測定する。一回の測定は0.001sで、16回の測定の平均を測定値とするように設定した。データの転送時間を含めた一回の測定に要する時間は0.032sである。測定位置はノズルの下約100mmとした。この位置では繊維は完全に固化が完了しているので、測定される繊維径はいわゆる紡出繊維の繊維径である。温度測定装置はデジタル温度計で、温度センサーは0.1mmφJIS K熱電対を用いた。これをノズル面及びノズル下の、繊維に沿った雰囲気数箇所に配置した。この熱電対の応答速度は50℃/s以上であった。

ピッチ溶融槽の圧力の測定にはトランスデューサー型の圧力センサーを用いた。一回の測定に要する時間はデータのパソコンへの転送時間を含めて0.16sであった。

Fig. 3 Record of filament diameter during spinning, where air conditioning is on and $L=0.46\text{m}$.

2.2 紡糸のシミュレーション計算

ビッチの溶融紡糸のシミュレーション計算は安田らのモデル⁷⁾を使い、ビッチの物性値としては実測値からの次の回帰式を用いておこなった。

$$\rho \text{ (g/ml)} = 1.37 - 6 \times 10^{-4} T$$

$$C_p \text{ (cal/g} \cdot ^\circ\text{C)} = 0.24 + 5 \times 10^{-4} T$$

$$\eta \text{ (pa} \cdot \text{S)} = 2.915 \times 10^{-17} \exp (2.5 \times 10^4 / T + 273)$$

ここで T , ρ , C_p , η はそれぞれ温度($^\circ\text{C}$)、密度、比熱、剪断粘度である。また伸長粘度は剪断粘度の3倍とした。

3. 結果と考察

Fig.3は実験室の空調を運転したままで、約 $12\mu\text{m}$ の糸を紡糸した時の繊維径(df)の変動を測った結果である。このときノズルから巻き取り機までの距離 L は 0.46m であった。Fig.3から判るように繊維径は大きく変動している。この実験では紡糸中に、ビッチ溶融槽の圧力と温度を測定したが、全く変化は無かった。また巻き取り機の回転数をストロボスコープで測定したが、回転むらは無かった。つぎにFig.4は距離 L を 1.5m に離し、かつ空調を運転(B)および停止(A)の両状態で繊維径を測定した結果である。これにはノズル下 8.5mm の位置で測定した雰囲気温度も示されている。Fig.3とFig.4(B)を比較すると、実験条件はやや異なるが、 L の大きいFig.4(B)の方が繊維径の変動が小さいことが判る。そこで巻き取り機の位置 $L=1.5\text{m}$ と 0.46m の両方について、ノズル表面および雰囲気温度を測定すると、Fig.5のような結果となった。この実験では、測定期間中に巻き取り機を停止、運転、停止と変えている。 $L=1.5\text{m}$ と 0.46m を比較すると、 1.5m では雰囲気温度の変動は巻き取り機の運転、停止によってあまり変わらないが、 0.46m では、巻き取り機が駆動している間は、温度に小刻みな振動が入っている。またこのような差は、ノズル表面温度にも表れている。Fig.5に見るように、ノズル下の繊維近傍の雰囲気温度は、ノズル面からの距離 $x=10\text{mm}$ の間に約 200°C も下がり、大きな落差を示している。したがって、この付近の空気が上下方向に移動することは雰囲気温度に大きな変動をもたらす筈である。これらから、巻き取り機の回転が周囲の空気に揺らぎを与え、それによって雰囲気温度が揺らいで繊維の冷却条件が変動し、その結果繊維径が変動するに至ると考えられる。その影響は L が大きいと緩和される。つぎにFig.4の(A)および(B)を比較すると、空調を運転している(B)の方が雰囲気温度および繊維径の変動が大きい。空調による室内空気の動きによって、ノズル下の雰囲気温度が変動し、繊維径が振動すると考えられる。

Fig. 4 Records of filament diameter and temperature of atmosphere at 8.5mm under the nozzle. Flow rate= 0.044g/min , nozzle temp.= 350°C , $L=1.5\text{m}$.
(A) Air conditioning is off.
(B) Air conditioning is on.

各測定装置はGP-IBバスを通じてパソコン(PC98LT)に接続し、データを記録した。

なお実験は集合空調された建屋の中の一室でおこなった。

Fig. 5 A comparison of temperatures between two spinning conditions. A; $L=1.5\text{m}$, B; $L=0.46\text{m}$

Fig. 6 $\sigma_{n-1}/\bar{X}$ of filament diameter versus $\sigma_{n-1}/\bar{X}$ of atmosphere at 3mm under the nozzle $L=1.5\text{m}$.

距離 L や、実験室の空調の運転、停止などの条件を変えた実験から、雰囲気温度と繊維径両者の変動係数の関係を調べるとFig.6のようになった。ここで各プロットは測定時間123s間における変動を示しており、繊維径は4096個、雰囲気温度は886個のデータから求めたものである。両者に強い相関があること、ピッチ溶融槽の圧力と温度や巻き取り機の回転数は安定していることから考え、繊維径変動の原因はおもに雰囲気温度の変動によるものと言うことができる。このことについてさらに詳しく調べるために、 $L=1.5\text{m}$ で、かつ空調の運転の無い、安定した紡糸状態の時に、ノズルに向かって一回ごく軽く風を吹きかけ、温度と繊維径の動きを観察した。結果はFig.7に示したように、温度の変動はほとんど1,2回の振動で収まっているのにたいし、繊維径は大きく振幅し、周期の短い減衰振動を呈している。振幅が更に大きいと繊維の破断にも繋がるであろう。

雰囲気温度の影響を見るために、同一引取張力下における3つの冷却条件での紡糸中の繊維径の変化をシミュレーション計算した。結果をFig.8に示した。Fig.8で、冷却条件1はノズル直下の300°Cから、距離 x にたいして直線的に雰囲気温度を下げる場合、冷却条件2はノズル下3mmまでは1と同じパターンで冷却し、そこからは150°Cで冷却する場合、冷却条件3はノズル下2mmまでは1と同じパターンで冷却し、そこからは150°Cで冷却する場合である。Fig.8の冷却条件2と3で比較すると、冷却雰囲気温度の変曲点(250°C付近から150°Cに低下する位置)が、僅か1mm変わるだけで、紡出繊維の繊維径が14 μm から18 μm に大きく変わっている。このことからノズル直下の雰囲気温度の影響はきわめて大きいことが判る。Fig.7の繊維径の変動現象をFig.8のシミュレーション結果をもとに考察する。Fig.8は冷却パターンの差による繊維固化パターンの差の、静的な解析モデルである。これにたいしFig.7は、定常的な紡糸状態の途中で瞬間的に外乱(雰囲気温度の低下)が入る動的な現象であって、Fig.8とは異なるが、つぎのように推論される。Fig.7の安定した紡糸状態の途中で、冷却温度が急に低下することは、あたかもFig.8の冷却条件1で紡糸していたものが、急に冷却条件2あるいは3に移行することに相当する。このため紡出繊維の繊維径は太くなる方向に移行する。しかしその直後には、引取速度を保証するために(巻き取り速度は変わらないので)元よりも細い部分ができる。そのため吐出口に伝達される張力が下がり、吐出量とのバランスが崩れて太い部分ができる。これが繰り返されてFig.7に示したような減衰振動を呈することになると考えられる。

Kaseら⁹⁾は合成繊維(ポリプロピレン)の紡糸中冷却風を瞬間的に1%増やし、それによる繊維径(ここでは繊維の断

Fig. 7 Vibrations of temperature of atmosphere(A) and filament diameter (B) when a small air blowing was given to the path of filament. Temperature was measured at 3mm under the nozzle.

Fig. 8 Filament diameters(B) along the spin line for three cooling conditions(A). (by calculation)

面積)の動きを, シミュレーション計算している。そこでの繊維断面積の振動は1サイクル1.3s程度のゆっくりした動きであり, 振幅も0.4%程度と小さい。それも2回目には大幅に減衰している。彼らは, その振動の周期が, ポリマーがノズルを離れて固化する迄の滞在時間の2倍に相当することを認めている。ポリプロピレンの場合に較べると, Fig.7のピッチの振動は振幅と振動数が非常に大きい。Fig.7から繊維径の変動の振動数を読むと, 10~20回/s程度と読める。Fig.8(冷却条件3)のシミュレーション計算では, 滞在時間は僅か0.03s程度になるので, Kaseの理論を適用すると振動周期は0.06sである。すなわち17回/s程度の振動が生じている。このような激しい繊維径の変動は, ピッチが合成繊維に較べて粘度の温度依存性が高いこと, および(紡糸温度が高いことに起因して)冷却速度が大きいことの現れであると言える。これらのことからピッチの紡糸における雰囲気温度変動の影響はきわめて大きいことが判る。

つぎに吐出量および粘度を変えて紡糸した時の繊維径の変化の変動係数($\sigma_{n-1}/\bar{x}$)はそれぞれFig.9, Fig.10のようになった。これらから, ある目標の繊維径に曳く場合, 吐出量を多くして高速で曳き, また紡糸粘度も高くするほうが繊維径の変動率を小さく出来ることが判る。これらはいずれも紡糸張力を高くする方向であり, 合成繊維の溶融紡糸において述べられていることと一致する¹⁰⁾。そこでこのような手段の実行可能性について検討する。

Fig. 9 $\sigma_{n-1}/\bar{X}$ versus $\bar{X}$ of filament diameter.

Fig.10 Relation between $\sigma_{n-1}/\bar{X}$ of filament diameter and spinning viscosity. Flow rate was 0.05g/min., average diameter was $18\mu\text{m}$.

Fig.11は、繊維にかかる空気抵抗の、ピッチ繊維の引張強度(実測値50MPa)に対する比率(Fair)を計算したものである。ここでLは1.5mであり、紡糸条件としては、ピッチ吐出量と巻き取り速度を変えている。工業的な紡糸を想定し、とりうるFairとして0.1程度、すなわち空気抵抗に係わる安全率を10倍程度と考えると、この図から繊維径 $15\mu\text{m}$ では0.2g/min, また $10\mu\text{m}$ では0.05g/min程度が限界である。この結果から吐出量を多くする手段はかなり限られたものであることがわかる。つぎに紡糸粘度(紡糸温度にお

Fig.11 Relation between take up velocity, filament diameter and stress due air friction(F_{air}) spun at $L=1.5\text{m}$. (by calculation)

Fair: Ratio of F_{air} to tensile strength of pitch

Fig.12 Relation between spinning stress and spinning viscosity. (by calculation)

ける剪断粘度)と紡糸張力の関係のシミュレーション計算の結果はFig.12のようになった。ここで吐出量は0.1g/min, $L=1.5\text{m}$ である。このケースを例に考察する。やはり繊維の切断に対する安全性から考えて、紡糸張力をピッチ繊維の引張強度の10分の1、すなわち5MPaに抑えようとすると $15\mu\text{m}$ でせいぜい80Pa $\cdot$ sまでである。また $10\mu\text{m}$ では、この吐出量ではほとんど安定して曳ける温度範囲が無い。合成繊維例えばナイロンでは、繊維の引張強度は

500MPa～900MPa, またガラス繊維では3000MPa～4000MPaもあるので紡糸粘度をかなり高くして操業することができるであろう。しかし強度が極端に低いビッチ繊維では、取りうる粘度範囲も限られてくる。このような結果から考えると、ビッチの紡糸においては、吐出量を多くしたり、紡糸粘度を高くするような方法で繊維径の変動率を抑えることはかなり難しい。

以上のようなことから繊維径の変動率を抑えるためには、限られた操業条件のなかで、外乱、とくに雰囲気温度を乱す要因についての配慮が重要であることが判る。

4. 結 論

モノホール紡糸装置に特殊な繊維径測定装置を取り付け、メソフェースビッチの紡糸中の繊維径の変動を細かく観察した。併せてビッチの紡糸過程をシミュレーション計算し、その結果つぎのような知見が得られた。

繊維径の変動係数とノズル近傍の雰囲気温度の変動係数とは強い相関関係がある。

ノズル近傍に雰囲気温度変動のショックが入ると繊維径は激しく変動する。これはビッチの粘度特性と、高い紡糸温度にもとづく特徴であり振幅と振動数は合成繊維にくらべて非常に大きい。

外乱による繊維径の変動への影響を抑えるために紡糸張力を高くするアクションは、ビッチ繊維が弱いので狭い範囲でしか適用できない。

謝 辞

本研究にあたり紡糸実験、数値計算にご協力いただいた新日本製鉄 先端技術研究所荒井豊氏、新日鉄化学(株)炭素材技術センター水内和彦氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Hamada, T. Nishida, Y. Sajiki and M. Matsumoto, *J. Mater. Res.* **2** (1978) 850-857.
- 2) D.D. Edie, N.K. Fox and B.C. Barnett, *Carbon* **24** (1986) 477-482.
- 3) 小山清人, 青木勝博, 石塚 修, 繊維学会誌 **44** (1988) 59-63.
- 4) 石原英昭, 後藤真澄, 安田 浩, 繊維誌 **38** (1985) P-258-267.
- 5) 石原英昭, 林 清秀, 日本レオロジー学会誌 **17** (1989) 19-26.
- 6) 鳥海浩一郎, 近田淳雄, 繊維学会誌 **40** (1984) T-193-201.
- 7) 安田 浩, 石原英昭, 染川博生, 繊維学会誌 **34** (1978) P-20-27.
- 8) S.Kase, *J. Appl. Polym. Sci.* **18** (1974) 3279-3304.
- 9) S.Kase and T.Matsuo, *J. Appl. Polym. Sci.* **11** (1967) 251-287.
- 10) 安田 浩, 杉山博茂, 繊維学会誌 **37** (1981) T-497-501.