メルトブロー法によるピッチ紡糸の研究

松本光昭*, 吉田和雄**

(平成4年10月2日受理)

Study on Melt-Blowing Process for Coal-Tar Pitch

Mitsuaki Matsumoto* and Kazuo Yoshida**

*New Materials Division, Nippon Steel Corporation;

Present address: Three-D Composites Research Corp.,

2-1-6 Sengen Tsukuba 305, Japan

**Plant Engineering & Technology Center,

Nippon Steel Corporation;

20-1 Shintomi, Futtsu City Chiba 299-12, Japan

Coal-tar pitch was spun into fiber by melt-blowing method. Nozzles to feed pitch and hot air were arranged concentrically in the die of the spinning apparatus. It was found that the size of diameter of the pitch fiber was strongly influenced by feed rates of pitch and hot air through the die, operating temperature and the diameter of the pitch nozzle, thinner fiber being obtained by applying higher operating temperature. The upper limit of spinnable temperature varied according to the diameter of capillary of the pitch nozzle, smaller diameter of 0.2mm ϕ of the capillary being able to apply higher temperature. At the optimum operating conditions using 0.2mm ϕ capillary, pitch fiber having a diameter of 8 μ m was obtained at pitch-feed rate of 0.167g/min $\cdot$ hole. These results may be superior to take-up roller spinning.

KEYWORDS: Carbon fiber, Melt-spinning, Melt-blowing process, Pitch.

1. 緒 言

ピッチ系炭素繊維の商品形態には長繊維と短繊維がある。長繊維はブリプレグやフィラメントワインディング用として利用されるので、多数本の繊維をいかに無切断で引き取るかが紡糸技術の重要な課題である。他方短繊維はコンパンドや断熱材などの汎用品として用いられる

のでコストが低いことが重要であり、生産性の高い紡糸法が求められる。長繊維用の紡糸方法としてはロール引取法¹⁾、また短繊維用としては遠心紡糸法²⁾、メルトブロー法が特許で紹介されている。メルトブロー法の特許としては、互いに角度を持って向かい合ったナイフエッジ状ガスノズルによるもの³⁾、円筒状のガス・ピッチ両ノズルが同心円状に配置されたノズルを使用するもの^{4,5)}とが紹介されている。しかし研究報告は皆無で技術の詳細は詳らかでない。本報はメルトブロー法を応用したピッチの溶融紡糸について研究したものである。

メルトブロー法はノズルから吐出されたポリマーに高速の熱風を吹きつけ、その風速により細化する。その技

* 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)設備技術センター:〒299-12 富津
市新富20-1

Fig.1 Schematic diagram of melt-blow spinning apparatus

(a) and die (b).

A ; Air nozzle

C ; Capillary

E ; Extruder

F ; Flow meter

G ; Gear pump

H ; Air heater

N ; Pitch nozzle

P ; Pitch holder

S ; Spinning head

Table 1 Dimensions of spinning die.

die No.	1	2	3	4	5	6
D_n (mm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
b (mm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0
c (mm)	2.5	2.5	2.2	2.2	2.5	2.0
d (mm)	-0.15	-0.65	-0.20	+0.20	-0.15	-0.15
L (mm)	3.0	3.0	3.0	3.0	0.8	0.8

術はまずエアフィルター用極細繊維の製造技術として開発され⁶⁾、さらに不織布の製造技術としてノズル形状の改善などが成された⁷⁾。そのメカニズムはナイフエッジ状のガスノズルを互いに向かい合って配置し、そこから

熱風を吹き出し、その会合部にポリマーを吐出して細化する。繊維をからませる必要からガスノズルは互いに $30\sim 90^\circ$ の角度を持って配置されている。しかしその角度がきつくなると糸が切れやすくなる⁹⁾。また風速が音速に達すると糸が切れてショットが出やすくなる⁸⁾。

メルトブロー法をピッチ紡糸に应用する場合、ピッチは合繊に較べて非常に弱いので糸の切断にたいする配慮がもっとも重要であろう。そこで本研究では音速以下の風速を用い、またガス、ピッチの流れが平行するよう円筒状の両ノズルが同心円状に配置されたダイを使って紡糸実験を行い可紡範囲と細化性を調べた。

2. 実験方法

紡糸実験にはコールタールピッチから製造したキノリン不溶分(QI)を含まない軟化点 240°C の等方性ピッチを使った。

紡糸装置はFig.1(a)に示すようにピッチ供給部、熱風供給部、紡糸ヘッドから成り、繊維はチムニーを経て金網コンベアの上に落下する。紡糸ヘッドにはダイ(Fig.1(b))が100箇直列に並んでおり、鑄込ヒーター(ダイヒーター)で加熱される。各ダイはピッチノズルとそれを同心円状に取り囲む熱風ノズルから構成されている。ダイ形状としてはTable 1に示すピッチノズル(キャピラリー内径 D_n 、外径b、長さL)、熱風ノズル(内径c)、セットバック値dを持つもの6種類を用いた。

ピッチを原料ホッパーを経てエクストルーダーに送り、溶融・混練し、ギヤポンプで計量して、吐出量 $W=1\sim 3\text{kg/hr}$ (ノズルあたり吐出量 $w=0.167\sim 0.5\text{g/min}\cdot\text{hole}$)で紡糸ヘッドに供給した。熱風は 400kPa の圧縮空気 $500\sim 1920\text{Nl/min}$ (ノズルあたり熱風量 $q=5\sim 19.2\text{Nl/min}\cdot\text{hole}$)を熱風発生装置の電気ヒーターで所定温度に加熱して紡糸ヘッドに供給した。ピッチノズルから押し出されたピッチは、熱風ノズルから出る熱風で延伸されてピッチ繊維となる。ピッチが繊維状になる範囲をその条件での可紡範囲とした。ピッチ繊維はノズルから出た風で搬送され、チムニーを経て 1.5m 下の集繊コンベア上に落下した。繊維径はこのコンベア上のピッチ繊維をサンプリングして測定した。

3. 実験結果

紡糸の状況は温度に応じて概ね次のように変化した。ピッチがギヤポンプで押し出し得る温度に達すると、太いピッチ繊維が出始め、温度が上がるにつれて細くなった。可紡範囲では繊維はほとんど切れ目のない連続状であった。糸が切れた場合でも、ロール引取法のように後続するピッチが太くなって垂れ下がることは無かった。

Table 2 Velocity and Re of flow of hot air through the die.

die No.	Velocity(Nm/s)	Re
1,2	53.2	2334
3,4	82.0	2523
5	40.6	2668
6	70.9	3112

(Calculated at $q=10 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$, $T=290^\circ\text{C}$)

これはピッチ吐出口と牽引力のかかる位置が同じ点にあるので、切れた場合でも後続するピッチが直ちに延伸される事に起因すると考えられる。繊維はランダムな形状でコンベア上に積み重なった。したがってこの繊維はロール引取法による長繊維のような用途には向かず、切断して短繊維として用いられるであろう。温度が高すぎる場合ノズル直下でさみだれ状になり、ピッチ玉(ショット)として落下した。代表的な紡糸条件として 290°C 、 $q=10 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$ で計算した熱風のレイノルズ(Re)数は**Table 2**のようであった。ここで風速は風量を**Fig.1(b)**のbとcの間の熱風通路の断面積 A_1 で割った値を使った。この表から実験条件における熱風のノズル内の流れは層流～遷移領域にあったと推察される。

つぎにピッチノズル外径b, 熱風ノズル内径cの異なる4種のダイ(**Table 1**, No.1, 3, 5, 6)の紡糸性をしらべた。 $w=0.5 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ の紡糸実験では、No.6だけは熱風量, 熱風温度を変えても安定した紡糸ができなかった。No.6のダイは Re 数をもっとも大きいことから熱風の流れが乱れて紡糸ができなかったと考えられる。

ピッチノズルおよび熱風ノズルの先端位置間の距離d(セットバック値)を変えた紡糸実験の結果は**Fig. 2**のようになった。 $d=-0.2 \text{ mm}$ と $+0.2 \text{ mm}$ ($\times$ と $\bullet$)および $d=-0.15 \text{ mm}$ と -0.65 mm ($\diamond$ と $\square$)の各組について比較すると、いずれも紡糸性は類似しておりセットバック値は紡糸性にほとんど影響しないことが判る。

つぎに熱風量, 風速の影響を**Fig.2**の $c=2.2 \text{ mm}$ $q=6.5 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$ ($\times$, $\bullet$), $c=2.2 \text{ mm}$ $q=10.0 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$ ($\triangle$), $c=2.5 \text{ mm}$ $q=10.0 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$ ($\diamond$, $\square$)で比較する。ともに $q=10.0 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$ の($\triangle$)と($\diamond$, $\square$)は類似した結果であるが、 $q=6.5 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$ ($\times$, $\bullet$)は繊維径が太く、牽引力が弱いことが判る。計算では断面積 A_1 あたりの風速は $c=2.2 \text{ mm}$ $q=6.5 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$ ($\times$, $\bullet$)と $c=2.5 \text{ mm}$ $q=10.0 \text{ NI/min} \cdot \text{hole}$ ($\diamond$, $\square$)が等しいが、この結果によると牽引力は風速でなくむしろ風量で支配されることが判った。

つぎにピッチノズルのキャピラリー内径 D_n の影響をダイNo.1(0.3 mm)およびNo.5(0.2 mm)で比較した。両ダイの

Fig.2 Diameter of pitch fiber obtained by various dice. ($w=0.5 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$, temperature of die= 274°C)

	die No.	c(mm)	d(mm)	q(NI/min·hole)
$\times$:	3	2.2	-0.20	6.5
$\bullet$:	4	2.2	+0.20	6.5
$\triangle$:	4	2.2	+0.20	10.0
$\diamond$:	1	2.5	-0.15	10.0
$\square$:	2	2.5	-0.65	10.0

$w=0.167$, $0.5 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ での熱風の量, 温度を変えた紡糸実験の結果は**Fig.3**のようになった。各風量においてプロットの有る範囲が可紡範囲であった。但し $w=0.5 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ では風量の低い側の実験は省略している。この図よりキャピラリー径, ピッチ吐出量により、採りうる熱風条件が異なることが判る。各風量で図の可紡範囲の左端はギヤポンプ圧力の上限(約8MPa)で決まり、右端は紡糸不安定(ショット発生)となった限界点である。各条件とも繊維径は熱風量が多いほど、また熱風温度が高いほど細くなった。 $D_n=0.2 \text{ mm}$, $W=0.167 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ (a-1)は可紡範囲が広く、繊維径をもっとも細くできた。

$D_n=0.2 \text{ mm}$, $W=0.5 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ (a-2)は $0.167 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ に較べ低い粘度域で紡糸できたが、到達繊維径は最高風量においても $12 \sim 13 \mu\text{m}$ が限界であった。

$D_n=0.3 \text{ mm}$ で $W=0.167 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ (b-1)では可紡範囲が $D_n=0.2 \text{ mm}$ に較べて極端に狭くなり、採りうる温度, 風量とも低くなった。その結果到達繊維径の限界は $28 \mu\text{m}$ であった。このノズルでは $0.5 \text{ g/min} \cdot \text{hole}$ (b-2)の方が可紡範囲が広く、 $19 \mu\text{m}$ まで紡糸できた。**Fig.3**に示した実験結果での繊維径の限界は $8 \mu\text{m}$ 程度であるが、市販されているピッチ系の長繊維炭素繊維が $10 \mu\text{m}$ (ピッチ繊維としては $12 \sim 13 \mu\text{m}$ に相当)であることを考えると非常に細

Fig.3 Filament diameter versus spinning conditions.

T ; Temperature of hot air

D ; Diameter of pitch filament
(temperature of die= 276°C)

Conditions

	D_n (mm)	w (g/min·hole)
a-1	0.2	0.167
a-2	0.2	0.500
b-1	0.3	0.167
b-2	0.3	0.500

Fig.4 Spinning peak temperature versus feed rate of hot air (temperature of die= 276°C).

	D_n (mm)	(die No.)	w (g/min·hole)
△ :	0.3	1	0.500
○ :	0.3	1	0.333
□ :	0.3	1	0.167
▲ :	0.2	5	0.500
● :	0.2	5	0.333
■ :	0.2	5	0.167

化性がよい。これは紡糸粘度が長繊維紡糸法⁹⁾に較べて低いこと、およびノズル直下の冷却雰囲気温度が高いことによると考えられる。またノズルあたりの生産性も、特許などで紹介されている長繊維紡糸の生産性(0.1g/min·hole程度)¹⁾に較べて優れていることが判る。

$D_n=0.3\text{mm}$, 0.2mm の両ピッチノズルについて、紡糸可能であった風量ごとの最高温度を図示するとFig.4のようになった。 $D_n=0.3\text{mm}$ は 0.2mm に較べ可紡最高温度が全般に低く、しかも吐出量低下による温度低下幅が大きい。そして風量が増えるにつれて、最高温度が低下する傾向を示す。これに対して 0.2mm では、やはり吐出量が低下するにつれて最高温度が低下するが、その落差は小さく、かつ風量が増えても最高温度はあまり変わらない。牽引力を変えることによってこのように操業点が変わることはロール引取法による長繊維紡糸では見られない現象である。

Fig.5(a),(b)には $D_n=0.3\text{mm}$, 0.2mm の $w=0.167$, 0.500 g/min·holeとの組み合わせについて、各風量における可紡最高温度とその時のピッチ吐出圧(ギャボン圧力)の関係を示した。これは各風量の可紡範囲での最低圧損に

Fig.5 Pressure of pitch versus spinnable peak temperature of hot air (temperature of die 276°C). (9, 17...show feed rate of hot air (Nl/min·hole).)
 (a) $D_n=0.3\text{mm}$ (die No.1)
 (b) $D_n=0.2\text{mm}$ (die No.5)
 $\triangle, \blacktriangle$: $w=0.500$ (g/min·hole)
 $\square, \blacksquare$: $w=0.167$ (g/min·hole)

相当する (図中添字は熱風量である)。Fig.5(b) ($D_n=0.2\text{mm}$)では各風量について最低圧損がほぼ近いレベルに集中しているのに対し、Fig.5(a) ($D_n=0.3\text{mm}$)では $w=0.167, 0.500\text{g/min}\cdot\text{hole}$ とも風量が増えるにつれて圧損が高くなっている。すなわちキャピラリー径が大きくなると高風量での高温側の安定域が狭くなることがわかる。

Fig.6は熱風温度に対する繊維径の関係を $D_n=0.3\text{mm}$,

Fig.6 Diameter of pitch fiber versus temperature of hot air ($w=0.333\text{g/min}\cdot\text{hole}$, $q=10\text{Nl/min}\cdot\text{hole}$).
 $\bigcirc$: $D_n=0.3\text{mm}$ (die No.1)
 $\bullet$: $D_n=0.2\text{mm}$ (die No.5)

0.2mm についてプロットしたものである。繊維径のプロットは $D_n=0.3\text{mm}$, 0.2mm ともほぼ同一延長線上に乗っている。このことから吐出量と風量が等しい場合、繊維径はキャピラリー径にかかわらず熱風温度で決まると推定される。したがって $D_n=0.3\text{mm}$, 0.2mmでの到達繊維径の限界の差はキャピラリー径に応じた採りうる温度限界の違いによってもたらされると言えよう。

つぎに同一繊維径約20 μm を与える、熱風温度とダイの温度の組み合わせはFig.7のようになった。図中に記した数字はそのときのピッチ吐出圧である。図より熱風温度とダイの温度は補完性があることが判る。そして、それらのどの組み合わせにおいても、ピッチ吐出圧はほぼ一定であることから、キャピラリー内のピッチの粘度はほぼ等しかったと言える。ダイの温度を固定したFig.6では、繊維径はキャピラリー径の寸法にかかわらず、熱風量とその温度で決まると見做したが、Fig.7と併せて考えると、風量と吐出されるピッチの温度(粘度)によって決まるという方が妥当である。

キャピラリー径0.2mmのピッチノズルを用いた代表的な紡糸条件でのピッチ繊維径の変動をTable 3に示す。変動係数は0.1程度で大きなばらつきは無いことが判った。

4. 考 察

実験結果から繊維径は熱風の量と温度で決まり、ピッチノズルのキャピラリー径はそれらの採りうる範囲に関

Fig.7 Combination of temperatures of hot air die, giving the equal diameter of pitch fiber.
($w=0.333\text{g/min}\cdot\text{hole}$, $q=10\text{Nl/min}\cdot\text{hole}$, with die No.5)
(Diameter of pitch fibers was $19\sim 21\mu\text{m}$)

Table 3 Variation of filament diameter

$w(\text{g/min}\cdot\text{hole})$	$q(\text{Nl/min}\cdot\text{hole})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\bar{x}(\mu\text{m})$	$\sigma(\mu\text{m})$	$\sigma/\bar{x}$
0.167	12.0	280~292	9.77	0.80	0.082
0.333	13.0	292~308	13.6	1.69	0.125
0.500	15.0	294~305	15.4	1.65	0.107

(Spun with die No.5 at die temperature of 276°C)

係することが判った。キャピラリー径が細い方がより高温まで安定であることについては、定性的にはきゅうす効果によって説明されよう¹⁰⁾。きゅうすから注がれる水は速度が速いほうが流線が安定する。キャピラリー径が細い方がピッチの流速が速くなるのでピッチの流線が安定し、低粘度域まで紡糸できるわけである。より定量的には、熔融紡糸の低粘度域における不安定についての毛管破断の理論から説明できよう。毛管破断の場合の最大曳糸長は(1)式で与えられる¹¹⁾。

$$x_{\text{cap}} = 2\xi^{-1} [\ln(R_0/\delta_0) - \alpha/3\eta V_0 \xi R_0] \quad (1)$$

ここで x_{cap} は最大曳糸長、 ξ は変形勾配 ($d\ln V/dx$)、 R_0 は吐出流の初期半径すなわち $D_n/2$ 、 δ_0 は毛管波の初期振幅、 α および η は表面張力および粘度である。

この式によると ξ 、また $\alpha/3\eta V_0 \xi R_0$ が小さいほど長く紡糸できる、すなわち紡糸し易い。吐出量が一定のと

Fig.8 Relation between spinning stress and feed rate of pitch extruded(calculated).
Spaun at $\eta=65\text{Pa}\cdot\text{s}$, temperature of atmosphere= 150°C , distance between die and roll= 0.6m

き、 ξ 、 $\alpha/3\eta V_0 \xi R_0$ ともキャピラリー径 D_n が小さいほど小さくなるので、 $D_n=0.2\text{mm}$ の方が 0.3mm より紡糸し易いと言うことができる。他方キャピラリー径が一定のとき、吐出量が多くなると V_0 が大きくなり紡糸し易くなる。実験で D_n が小さいほうが、また吐出量が多いほうが高温側の可紡範囲が広がったのはこのような理由によると言うことができる。

つぎに目標繊維径を固定した場合の繊維にかかる張力をロールの牽引による紡糸をモデルに計算すると **Fig.8** のようになった。計算は安田らが紹介しているモデル¹²⁾ を使用し、ピッチの物性値としては実測値によるつぎの回帰式を用いた。

$$\rho(\text{g/ml}) = 1.37 - 6 \times 10^{-4} T \quad (2)$$

$$C_p(\text{cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}) = 0.24 + 5 \times 10^{-4} T \quad (3)$$

$$\eta(\text{pa}\cdot\text{s}) = 1.320 \times 10^{-19} \exp(2.62 \times 10^4 / T + 273) \quad (4)$$

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。

Fig.8 を見ると吐出量が多くなるにつれてピッチ繊維にかかる張力が大きくなり、それも繊維径が小さくなるにつれて飛躍的に増加している。固化したピッチ繊維の引張強度はせいぜい 50MPa であることを考えると、細い繊維を得るには吐出量を低くせざるを得ないことが判る。

この図では繊維径 10 μ m についてキャピラリー径 0.2mm と 0.3mm での張力を示したが、両者にはほとんど差がない。このことから 0.2mm と 0.3mm の可紡性の差は、上に述べたようなキャピラリー吐出部での安定性の差によることが判る。

5. 結 論

メルトブロー法によるピッチの紡糸技術进行研究した。ロール引取法と異なり、牽引力(風量)やピッチ吐出量によって紡糸に適する温度範囲が大きく変わることが判った。細く曳くにはピッチのノズルからの吐出が高温域で安定することが重要であり、そのためには細いピッチノズル径を選ぶ必要がある。キャピラリー径 0.2mm Φ のノズルでは吐出量 0.167g/min $\cdot$ hole で 8 μ m までの細化が可能で、ロール引取法を凌ぐ成績を示した。また繊維径の変動係数は 10% 程度であった。

メルトブロー法はロール引取法に較べてつぎのような特徴が有るのでコストの低い短繊維の製造用として今後の発展が期待される。

- 1) 繊維径が細くできる。
- 2) ノズルあたりの生産性が高い。
- 3) 糸切れしても太い糸が混入することがない。
- 4) 糸切れ後ロール掛け作業が要らない。

謝 辞

本研究を行うにあたり種々のご支援を頂いた新日鉄設備技術センター山中広明氏、深町邦男氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 例えば
岩下輝雄, 荒井 豊, 砂子洋文, 特開平 2-242917.
- 2) 宮守 保, 亀山 巖, 阿部武雄, 特開昭 62-33823.
- 3) ウィリアム・ソーラン, ジョン・ニューマン, クリフォード・ワード, 特開昭 58-132079.
- 4) 池田得三, 渥美昭洋, 特開昭 62-90320.
- 5) 田畑博文, 高松明男, 特開平 1-221520.
- 6) V. A. Wente, *I.E.C.* **48** (1956) 1342.
- 7) D. T. Lohkamp, USP 3825379 (1974).
- 8) R. R. Buntin, J. P. Keller and J. W. Harding, USP 3978185 (1976).
- 9) 小山清人, 青木勝博, 石塚 修, 繊維学会誌 **44** (1988) 59.
- 10) マーカス ライナー, レオロジーの基礎 (1962) p.29, コロナ社.
- 11) H. F. Marks, S. M. Atlas and E. Cernia 編, 石川欣造, 温品謙二訳, 化学繊維 I (1970) p.13, 丸善.
- 12) 安田 浩, 石原英昭, 染川博生, 繊維学会誌 **34** (1978) 20.