

熔融紡糸におけるドロレゾナンスの 発生限界ドラフト比に及ぼす分子量分布の効果

小野 洋介

[緒言]

ドロレゾナンス現象は、紡糸、フィルムの製膜時に生じ、糸の直径（フィルムの場合は厚み）が周期的に変動する現象としてよく知られている。また、糸の細い部分は極端に強度が落ちるために成形不良品として扱われる。これまで熔融紡糸におけるドロレゾナンスに関して多くの研究結果が報告されており、紡糸条件による影響や抑制方法の考案、粘弾性モデルを用いた理論解析など様々なアプローチが試みられてきた。しかしながら、分子量や分子量分布といった材料物性とドロレゾナンスとの関係についての報告は少ないのが現状である。特に、分子量分布に関してはほとんど報告例がみられない。分子量分布は材料物性に大きな影響力を持っているため、ドロレゾナンスの安定化に何らかの影響があると考えられる。安定性の尺度としては発生限界ドラフト比が挙げられる。ドラフト比 ϕ とは巻き取り速度 V_w と押し出し速度 V_0 の比(V_w/V_0)で定義された値であり、この値が大きくなるほどドロレゾナンスの振幅・周期が大きくなることが知られている。Newton 流体ならば発生限界ドラフト比はおよそ 20 であることが知られている。発生限界ドラフト比はその値が大きいほど、紡糸プロセスが安定でありドロレゾナンスが生じにくいということになる。そこで本研究では、異なる分子量分布を有するポリプロピレン(PP)の発生限界ドラフト比を比較することで分子量分布がドロレゾナンスへ及ぼす効果を取り出すことを目的とする。また、実験で得られた結果に対して、数値計算と比較することで実験の妥当性を評価する。尚、数値計算で用いる粘弾性体モデルには、Maxwell モデルを採用した。

[実験方法]

～ 紡糸実験 ～

ドロレゾナンスは伸長変形領域において試料が熔融状態（熔融温度と同じ温度）で巻き取られることで生じることが知られている。我々はその条件を満たすために Fig.1 に示す水冷却式紡糸法を用いてドロレゾナンスを発生させることを試みた。試料にはチッソ(株)製のポリプロピレン(PP)を用いた。PP は汎用樹脂として広く用いられており基礎物性値が得やすく、融点以上で実験を行うため粘度の温度依存性が小さくなる。故に、紡糸線の冷却による粘度上昇を抑制することができると考えられる。PP は分子量がほぼ同一で分布のみが異なるものを選択した (Table1)。各試料において紡糸変数はドラフト比のみとし、20～200 の間で実験を行った。

～ 数値計算 ～

従来の Maxwell モデルを用いた計算では単一緩和のものしか考慮できていない。そこで、分子量分布の効果を取り出すために複数の緩和時間を考慮できるようにした。今回用いた熔融紡糸の支配方程式及び構成方程式を以下に示す。

$$\text{連続の式； } \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial(AV)}{\partial x} = 0 \quad \text{運動の式； } \frac{\partial(A\sigma)}{\partial x} = 0$$

$$\text{構成方程式； } \frac{\partial \sigma_m}{\partial t} = \frac{2\eta_m}{\lambda_m} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} + 2\sigma_m \frac{\partial V}{\partial x} - V \frac{\partial \sigma_m}{\partial x} - \frac{\sigma_m}{\lambda_m} \quad \text{但し、 } \sigma = \sum_{m=0}^M \sigma_m$$

$$\text{初期条件； } 0 < x < L; t = 0; A = A_0, V = V_0, \sigma_m = \sigma_0 \cdot \left[\frac{\lambda_m / \eta_m}{\sum_{m=0}^M (\lambda_m / \eta_m)} \right]$$

$$\text{境界条件； } \begin{array}{l} x = 0 \quad ; t > 0; A = A_0, V = V_0, \sigma_m = \sigma_{0,t} \cdot \left[\frac{\lambda_m / \eta_m}{\sum_{m=0}^M (\lambda_m / \eta_m)} \right] \\ x = L \quad ; t > 0; V = V_w \end{array}$$

Table 1 Characteristics of PP

Sample name	M_w	M_w/M_n
PP-A	220,000	2.9
PP-B	225,000	4.5
PP-C	270,000	7.3

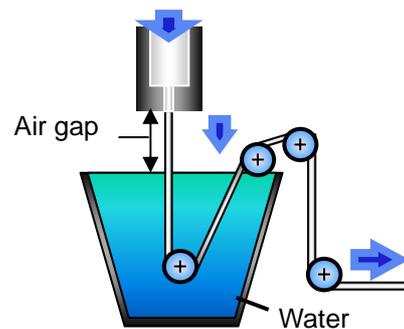


Figure 1 Schematic diagram of water-cooled melt spinning.

ここで、 $\sigma, A, V, \eta, \lambda, x, t, L, m, M$ はそれぞれ応力、糸の断面積、糸速度、伸長粘度、緩和時間、ノズルからの距離、時間、紡糸間距離、要素（モード）要素数（緩和時間の数）である。下付きの 0 と w はノズル点と水面を意味する。ノズル点での応力はキャピラリー内と同様に一定値になっているものとして、初期・境界条件には定常値を用いた。時間単位、距離単位をそれぞれ L/V_0 、 L とすることにより、全ての変数を無次元化するとドラフト比 \tilde{v}_w 、無次元緩和時間 De_m 、各モードの重み $\tilde{\eta}_m$ がパラメータとなる。

[結果・考察]

各試料における糸の直径と糸の長さの関係を Fig.2 に示す。PP-C を除けば周期的な直径変動が生じていることが分かる。PP-A より PP-B の方が振幅及び周期が小さいことから分子量分布が広いほど安定であるということが言える。ドローレゾナンスの発生からその成長を振動振幅の観点から追ったものを Fig.3 に示す。Fig.3 は縦軸にドローレゾナンスの振幅、横軸にドラフト比をとっており、縦軸の 0 はドローレゾナンスが発生していないことを意味する。全ての試料においてドラフト比の増加と共に振幅が増大し、やがて一定になっていくことが分かる。各試料を比較したとき、大きく異なっている点は発生限界ドラフト比である。特に PP-C が圧倒的に発生しにくいことが分かる。これは、複数の緩和成分が存在するからであると考えられる。Maxwell モデルにおいて単一緩和では緩和時間が長いものほど安定であるということが知られている。 M_w が一定であるとするれば、分布が広いほうがより長い緩和成分を有しているので安定化に至ったと考えられる。このことを検証するため、数値計算による分布の広さの影響を Fig.4 に示す。数値計算では分子量分布の広さを 2 つの緩和成分で再現した。単純ではあるが、実際の試料の物性に合わせるため平均の無次元緩和時間を全て 0.007 となるよう分布を広げていった。この時の緩和成分の重みは均等になるよう 0.5 とした（単一緩和の 0.007 のみ 1.0）。Fig.4 より実験同様、分布が広いほど振幅・周期が小さいことが分かる。また、Fig.3 と同様に Fig.5 にドラフト比に対する振幅をまとめた。こちらも実験と同様に振幅はドラフト比と共に増加し、発生限界ドラフト比は分布が広いものほど大きくなった。これは分布が広いほどドローレゾナンスを安定化させるより長い緩和成分が含まれるからである。

[結論]

分子量分布はその分布が広いほどドローレゾナンスの発生限界ドラフト比を増加させる。

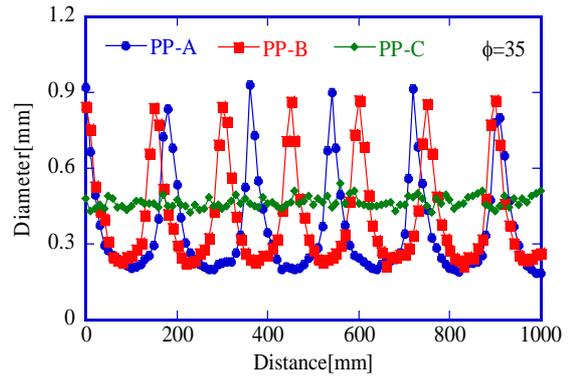


Figure 2 Wave form of draw resonance in PP-A, PP-B and PP-C. (Draw ratio=35; T=190°C)

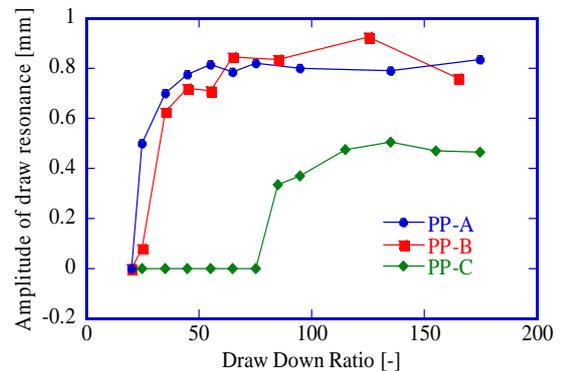


Figure 3 Amplitude of draw resonance as a function of draw ratio in PP-A, PP-B and PP-C.

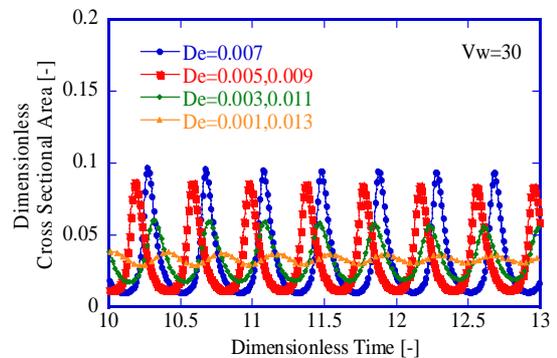


Figure 4 Compared with different distribution of relaxation component in simulation. (Draw ratio=30)

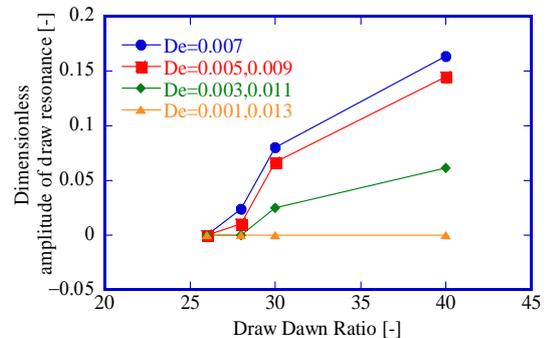


Figure 5 Dimensionless amplitude of draw resonance as a function of draw ratio in simulation.