

曳糸性評価法の開発

大越豊, 後藤康夫, 奈倉正宣

信州大学 繊維学部 繊維システム工学科

1. 緒言

曳糸性とは物質が持つ“糸を引く”性質のことであり、材料の繊維化に必要不可欠であるのみならず、食品分野や生物学分野でも重要な物性である。“曳糸性”は物質の粘度と相関が深い、必ずしも粘度のみで決まるものではなく、非線形流動（加工硬化）の程度や試験条件、特に歪速度が大きく影響する。また、実際の繊維形成時には、通常温度や組成を変化させて最終的に固化させるため、繊維形成時の“曳糸性”はより複雑なものとなる。

これまでに報告されている“曳糸性”の測定法は、いずれも基本的には材料を一定温度下で引き伸ばした際の最大の伸びを使用している。測定のはほとんどは目視に頼るものであり、曳糸性の発現機構に関する考察も定性的なものにとどまる。そこで我々は、無機塩法アルミナ繊維用紡糸液について液状糸の電気抵抗変化を利用し、その破断形態及び破断までの直径変化を定量的に測定する装置を製作した。また、電気抵抗の測定と同時に高速度カメラによる撮影を行うことによって、液状糸の電気抵抗変化がどのような液状糸の状態を反映しているかを確認した。

2. 実験方法

我々が製作した曳糸性測定装置では、紡糸液を装置下部にセットし、ロッドにより引き上げる。

今回測定対象とした試料は無機塩法アルミナ繊維用紡糸液である。無機塩法とはアルミナ繊維の低コストな紡糸方法の1つとして知られており、一般にはアルミナゾル/シリカゾルの混合ゾルにPVA

を混合することによって繊維化しているが、我々はこれにPEGを混合することによって曳糸性が向上することを発見した。アルミナゾル、シリカゾル、PVA、PEG、水の混合物をオートクレーブ中で攪拌しつつ、昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 120°C まで加熱加圧し、10分間保持後、降温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 80°C まで冷却することで作製した。

引き上げロッドは引き上げ時に揺れないようにリニアベアリングを介して上下方向を向いた2本のレール上に固定され、垂直方向に滑らかに引き上げることができる。ロッドの位置はステッピングモータで制御されており、装置上端で自動停止する。ロッドを紡糸液表面以下に沈める深さは、マイクロメータによって調整できる。液状糸には一定電流が流れる様になっているため、電気抵抗はロッドと試料容器との間の電位差から求めることができる。電圧出力はA/Dコンバータを介してコンピュータに入力される。液状糸に流す電流値は $0.1\mu\text{A}$ 、 $1\mu\text{A}$ 、 $10\mu\text{A}$ のいずれかで一定に保ち、出力電圧（最大 10V ）を測定した。それぞれ最大測定抵抗は $100\text{M}\Omega$ 、 $10\text{M}\Omega$ 、 $1\text{M}\Omega$ に相当する。測定温度は 23.7°C 、また電気抵抗測定と同時にNAC製高速度カメラを使用して毎秒500コマの撮影を行い、液状糸の状態や破断時の長さを求めた。

3. 結果と考察

同じ測定条件で各5~10回の実験を行った結果、いずれも良く似た糸長—電気抵抗プロフィールを示したが、糸長方向へのばらつきが大きかった。そこで、高速度カメラで撮影した画像より各測定での破断距離を測定してこの距離で糸長を規格化し、重ね合わせた結果、いずれ

の測定・測定レンジについても比較的良く揃ったマスターカーブが得られた (Fig.1)。このことは、測定結果のばらつきが、破断に至る電気抵抗変化プロファイルの相似的变化で近似できることを示している。そこで以下では、代表プロファイルを求めるのに相似的变化を仮定した。

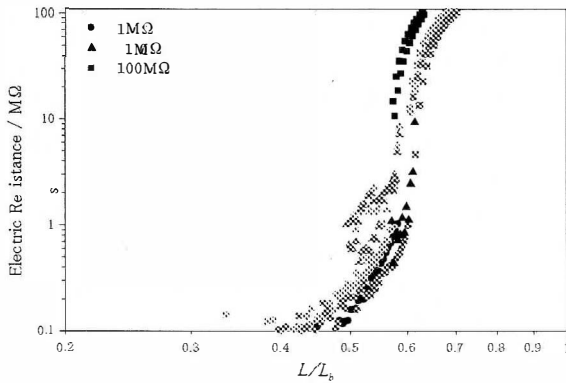


Fig. 1 Measured electric resistances plotted against thread length (L) normalized by each breaking length (L_b). Rod diameter 3 mm, dipping depth 10 mm, and drawing up speed 500 mm/s.

Fig.2 には、Fig.1 で求めたマスターカーブと測定されたプロファイルの 1 例およびその測定時に撮影された高速度カメラ画像の観察結果を示してある。この図より、電気抵抗変化プロファイルが、液状糸の変形形態に伴って少なくとも 3 つの領域を経て破断に至ることが分かる。即ち a) 高速度カメラの観測上は特に目立った直径ムラが見えない、電気抵抗が糸長の 3 ~ 6 乗に比例する領域、b) ネック状の変形が生じ、その数が増加すると共に、電気抵抗がほぼ 2 桁ステップ的に急増する領域、c) ネック状変形の数が増加し、細い部分の長さが長くなっていくと共に、電気抵抗が糸長に対してほぼ直線的に増加していく領域、である。またこの観察結果より、糸直径ムラ（ネック状変形）が必ずしも直接的に液状糸の破断と結びついていないことも確かめられた。このことは、古典的なキャピラリー破断・凝集破断理論 (Ref.1) では、この系のような曳糸性に富む系の曳糸性を説明できないことを示している。ネック状変形後の“細い”領域では、ゾル・ゲル

転移もしくはゾル相とゲル相の相分離により、ゲル糸が形成されている可能性が高い。

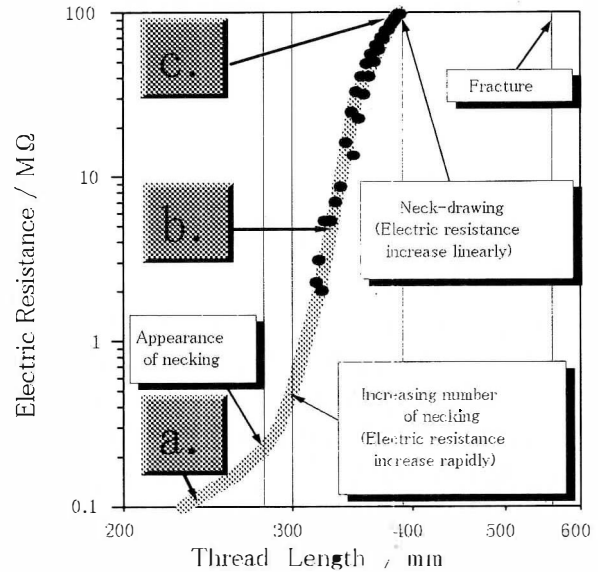


Fig. 2 High-speed camera observation are indicated with the measured electric resistance and its master curve. Experimental conditions were equal to that of Fig. 1.

4. 結論

無機塩法アルミナ繊維紡糸液について、自作した曳糸性試験装置を利用して液状糸引き上げの際の電気抵抗変化プロファイルを測定した。同時に高速度カメラによる観測も行い、液状糸の細化・破断と電気抵抗変化プロファイルとの関連を調べた結果、観測された電気抵抗プロファイルは糸長の 3 ~ 6 乗に比例する領域、電気抵抗がほぼ 2 桁もステップ的に増加する領域、および電気抵抗が糸長に対して直線的に増加する領域、の 3 つに分けられ、第 1 と第 2 の領域の境界はネック状変形の発生と増加、第 2 と第 3 の領域の境界はネック状変形の数が増加することに対応していることが分かった。

Reference

1. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fibre Formation", John Wiley & Sons (1976).