

ポリフェニレンサルファイドの溶融紡糸

加工技術部：杉浦清治・西村美郎・松原 晃

開発技術部：橋村靖彦[※]

1. はじめに

ポリフェニレンサルファイド (PPS) 樹脂はアメリカのフィリップス・ペトロリアム社により開発され、1973年アメリカで事業化された高機能エンジニアリングプラスチック (スーパーエンブラ) で、耐熱性、耐薬品性、難燃性など物理的、化学的性質が優れており、自動車、電気・電子、精密機器など成型品分野を中心に商品化が進み、樹脂生産量は年率10~15%の増加を続けている。

産業資材用繊維は用途の拡大とともに耐熱性、耐薬品性、難燃性など高機能性が求められており、これらの性能を有するスーパーエンブラを繊維化して従来にない優れた性質をもった繊維の研究開発が大企業、大学などで進められている。

PPSは開発当初は架橋タイプだけであったが、リニアタイプ (直鎖状) の樹脂の開発により押出し成型が可能となり、繊維化が進められ、マルチフィラメントは耐熱性フィルターなどで商品化されている。本報ではPPSのモノフィラメントの溶融紡糸試験結果について述べる。

2. 試料および試験方法

2.1 試験試料

樹脂は架橋、半架橋、リニアの3タイプがあり、リニアタイプには高結晶化速度、低結晶化速度の2タイプがある。本試験には次のリニアタイプの低結晶化速度タイプを使用した。

PPS	2080 (東レ・ピーピーエス製)
MFR	100 g/min (測定条件 315°C/5kg)
Mw	58,300

2.2 溶融流動特性

キャピラリーレオメータ (キャピログラフ1C型 東洋精機製) を使用し、樹脂の溶融流動特性を測定した。

2.3 溶融紡糸試験

購入した樹脂は非晶状態であるため、150°Cで12時間結晶化と乾燥を行い、紡糸試験に使用した。また樹脂の食い込みを改善するために滑剤としてステアリン酸カルシウムを約100ppm添加した。なお溶融紡糸試験に使用した紡糸機の仕様、性能および紡糸条件は次のとおりである。

紡糸機仕様・性能

紡糸機型式 TN-35 (中部化学機械製)

スクリー径	35mm	L/D	28
シリンダー加熱	鑄込ヒータ		4ゾーン
最高使用温度	450°C		

※) 現 企画普及室

第一延伸槽			
熱水方式	Max	100℃	
長さ	2000mm		
第二延伸槽			
熱風方式	Max	300℃	
長さ	3500mm		

溶融紡糸条件

紡糸温度 (℃)	H1 : 280	H2 : 290	H3 : 300	H4 : 310
	AD : 310	D1 : 310	D2 : 310	
ノズル	D : 1.2mm L/D : 2			
	8ホール			
冷却槽水温	65℃			
第一延伸温度、倍率	98℃	3.5		
第二延伸温度、倍率	120℃	1.23~1.4		
	(総合延伸倍率 4.3~4.9)			
熱処理温度、緩和率	180℃	5%		

2.4 結晶化度、配向度測定

X線回折装置 (XD-D1 島津製作所製) を使用し、紡糸したモノフィラメントを平行に並べ測定した。

2.5 熱分析

示差走査熱量計 (DSC パーキンエルマー製) を使用し、樹脂および、紡糸したモノフィラメントについて、昇温測定は340℃まで、降温測定は340℃まで昇温して1分保持した後、50℃まで測定した。測定は下記の条件で行った。

試料重量	7~10mg
昇温速度	10℃/min
降温速度	10℃/min
雰囲気	N ₂

2.6 熱収縮特性

延伸、熱処理したモノフィラメントについて熱収縮率、熱収縮応力を次の条件で測定した。

a) 熱収縮率

試験方法	JIS L 1013 乾熱収縮率
試験温	150℃、180℃、210℃

b) 熱応力

試験機	熱応力測定装置 (カネボウエンジニアリング製)
昇温速度	150℃/min

3. 結果および考察

3.1 樹脂の溶融流動特性

試験に用いた樹脂の溶融流動特性を図1に示す。310℃では溶融粘度の剪断速度依存性が低く、剪断速度 $10^2 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ の溶融粘度は約 $3.4 \times 10^3 \sim 2.1 \times 10^3 \text{ poise}$ である。310℃で40分間加熱保持すると溶融粘度は約 $2.8 \times 10^3 \sim 1.7 \times 10^3 \text{ poise}$ に低下するとともに部分的に高粘度化したゲル状のものが生じた。

リニアタイプの樹脂は加熱状態では主に熱分解するが、一部は酸素と熱で架橋反応を生じるといわれており、粘度低下は熱分解によるものであり、高粘度化したゲル状のものは、架橋反応したものと推定される。

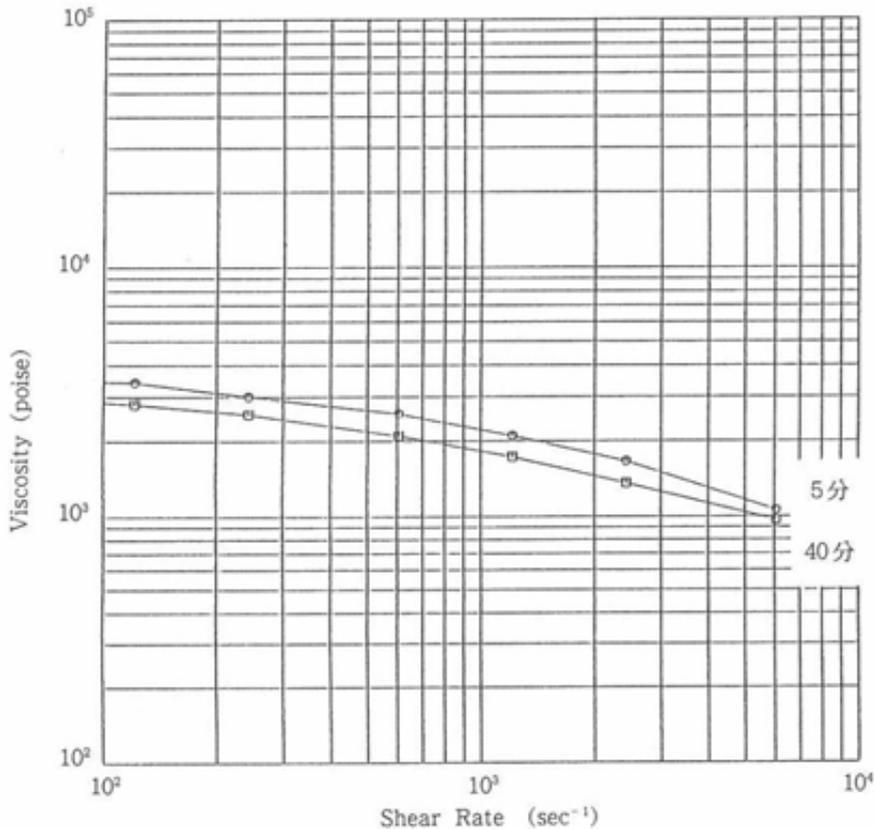


図1 加熱時間と流動特性 (測定温度 310℃)

3.2 溶融紡糸

溶融紡糸はギャボンポンプを使用し、ダイ温度310℃で行い、2段延伸（第一延伸温度98℃、第二延伸温度120℃）後、180℃で熱処理（緩和率5%）した。第二延伸は130℃以上では延伸槽内でたるみが発生し、延伸配向することができなかった。

第一延伸で3.5倍延伸し、第二延伸で1.23~1.4倍（総合延伸倍率4.3~4.9倍）延伸した糸の強伸度（直線、結節）、収縮率の結果を図2、3に示す。延伸倍率の増加とともに直線強度は増加し、伸度は低下する。第二延伸倍率1.4倍（総合延伸倍率4.9倍）のモノフィラメントは直線強度5.7g/d、伸度25%、結節強度3.5g/dである。なお伸度は熱処理条件（温度、緩和率）により変えることができる。

熱収縮率は延伸、熱処理条件の影響が大きく、延伸倍率が高くなると増加する。また試験温度が高くなるとともに増加する。

4.9倍延伸した糸について180℃、210℃で熱処理した時の、緩和率と強伸度、熱収縮率の結果を図4、

5に示す。180、210℃で熱処理すると糸の強度に大きな変化は見られないが、熱収縮率は180℃の約1/2に減少する。

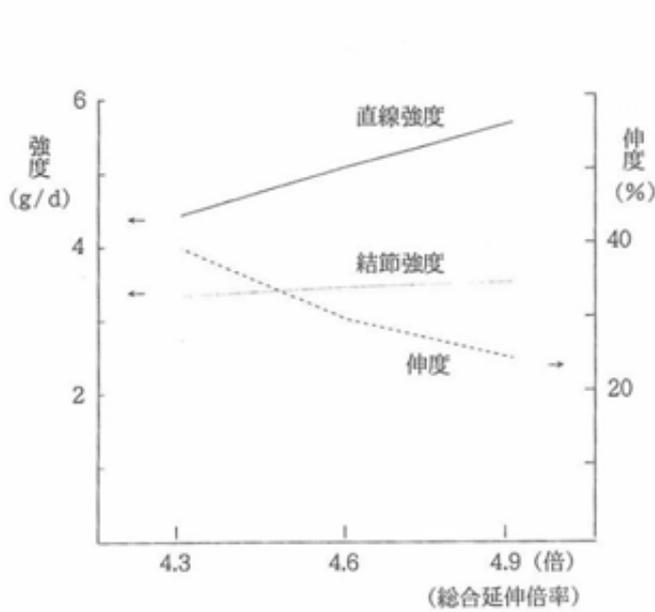


図2 延伸倍率と強伸度
(熱処理 180℃、緩和率 5%)

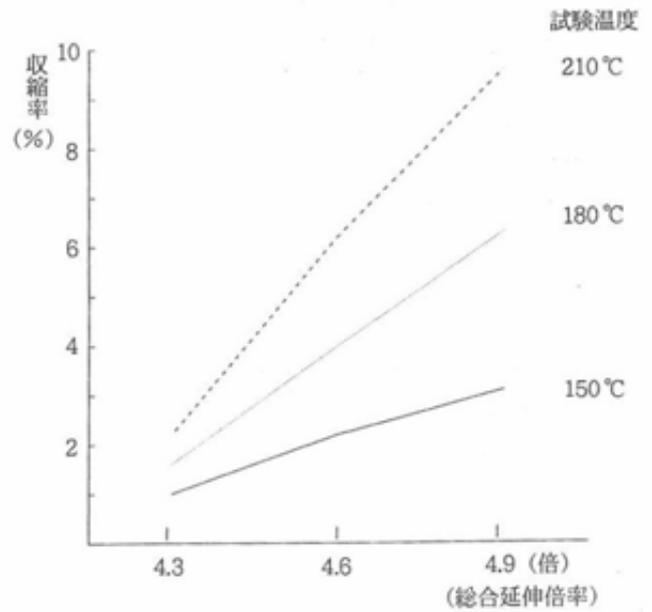
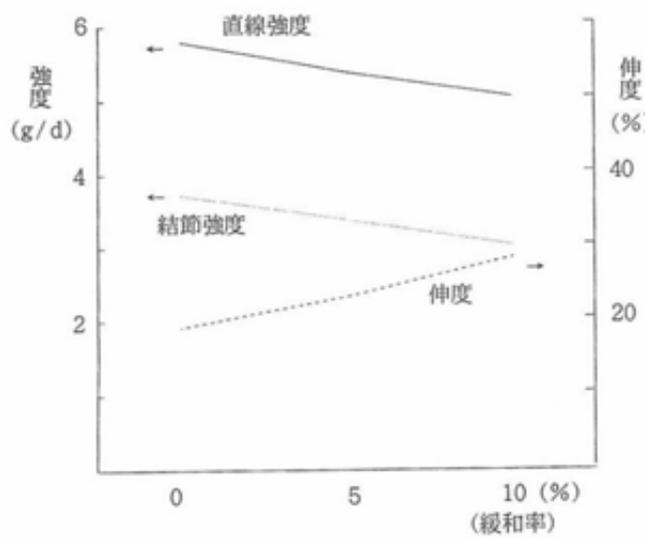
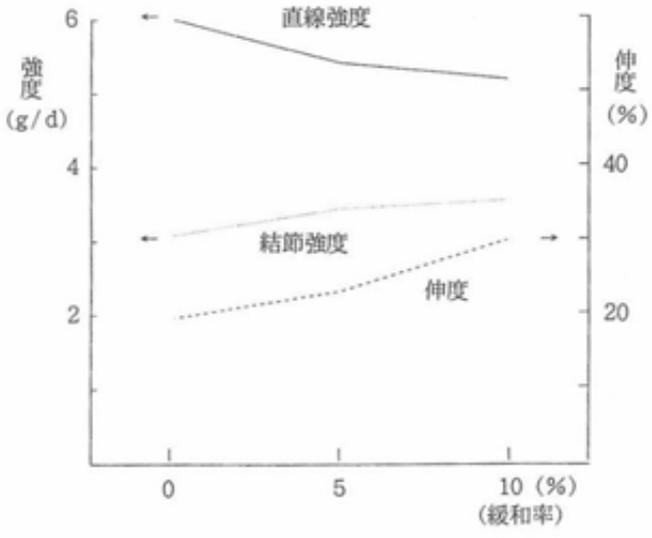


図3 延伸倍率と収縮率
(熱処理 180℃、緩和率 5%)

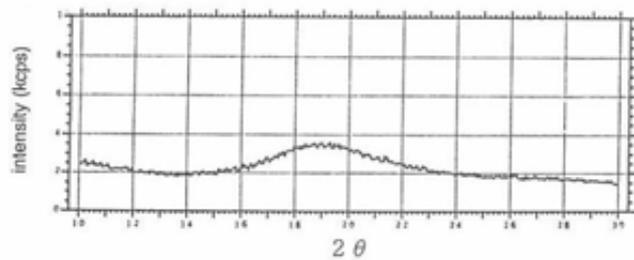


(A) 熱処理温度 180℃

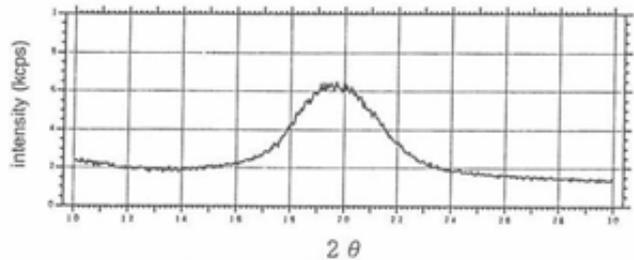


(B) 熱処理温度 210℃

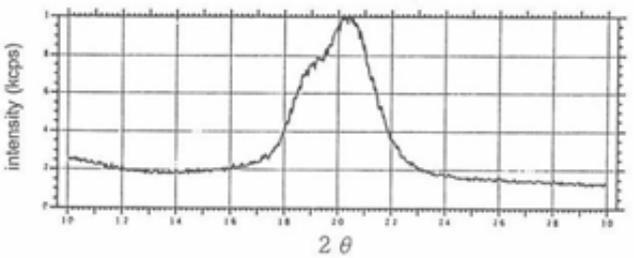
図4 熱処理時の緩和率と強伸度



(a) 第一延伸 98°C × 3.5

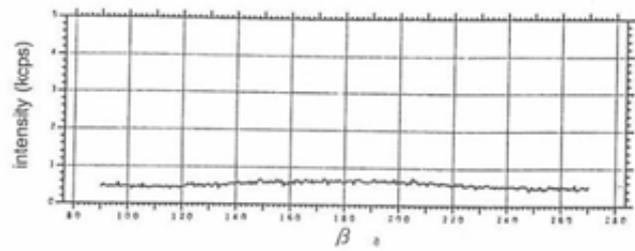


(b) 第二延伸 120°C × 1.45
(総合延伸倍率 4.9)

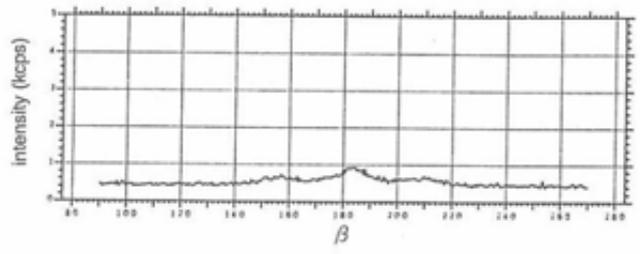


(c) 熱処理 180°C 5%5

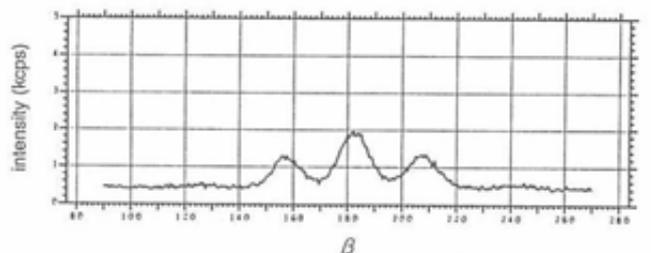
図6-1 延伸工程と結晶化



(a) 第一延伸 98°C × 3.5



(b) 第二延伸 120°C × 1.4
(総合延伸倍率 4.9)



(c) 熱処理 180°C 5%

図6-2 延伸工程と配向

3.4 延伸条件と熱特性

未延伸糸、延伸糸の昇温測定および降温測定のDSC曲線を図7に示す。未延伸糸の昇温測定ではガラス転移温度 (T_g) が約90°C付近に、135°C付近に鋭い発熱ピーク、285°C付近に吸熱ピークが見られる。

第一延伸工程 (98°C) で3.5倍延伸したものはガラス転移温度は不明瞭になり、発熱ピークは105°Cにシフトし、ピークもブロードになる。

98°Cで延伸後、さらに120°Cで延伸したものは105°Cのピークは消失し、融解にともなう吸熱ピークだけになる。また未延伸糸、延伸糸を340°Cまで昇温後、降温測定すると約190°Cに発熱ピークがみられる。

樹脂、未延伸糸の昇温測定にみられる135°Cの発熱ピークは結晶化温度 (T_c)、285°Cは熔融温度 (T_m) であり、第一延伸で3.5倍延伸した糸にみられる発熱ピークのシフトは延伸による分子配向により結晶化温度が低下するものと推定される。

降温測定にみられる190°C付近の発熱ピークは降温結晶化温度 (T_{mc}) と推定される。

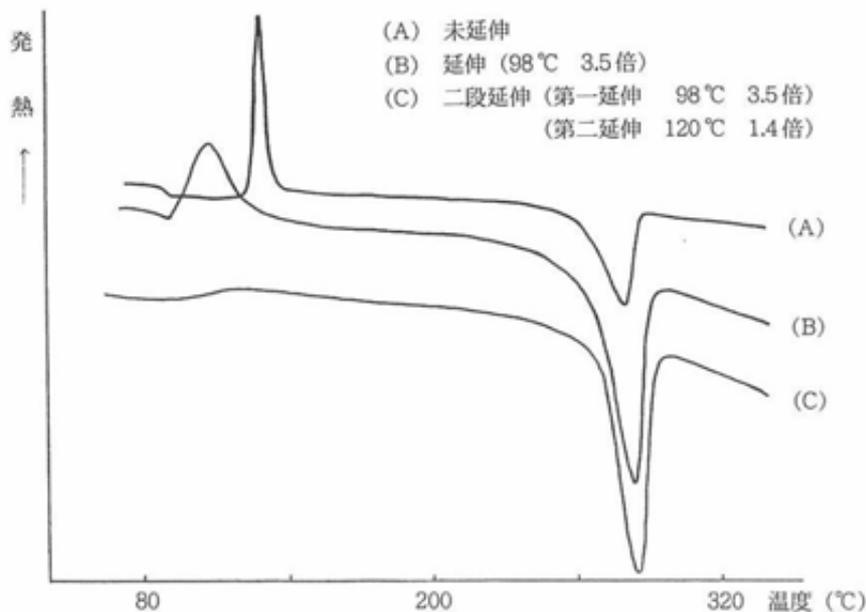


図7-1 延伸条件と結晶化温度 (昇温測定)

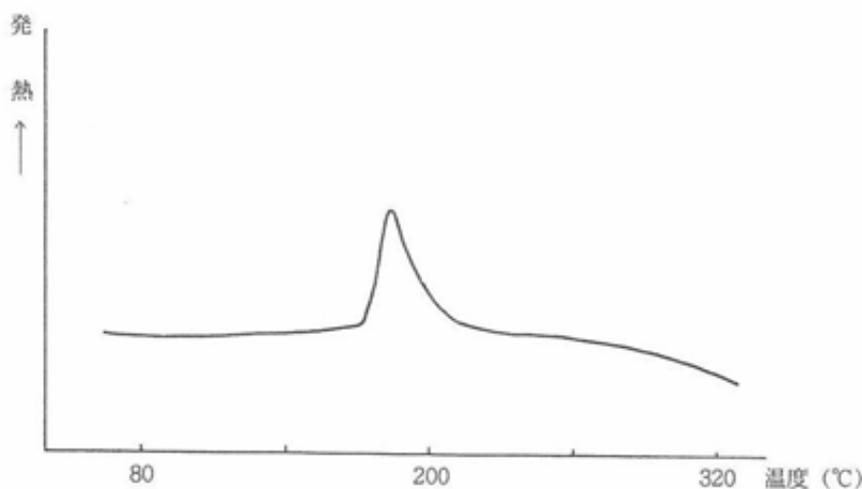


図7-2 延伸条件と結晶化温度 (降温測定)

3.5 延伸・熱処理条件と熱収縮応力特性

延伸工程での熱応力特性を図8に示す。第一延伸で3.5倍延伸しただけの糸は90°C付近で収縮応力が最大となり、その後急激に低下する。二段延伸、熱処理した糸は90°Cから収縮が始まり、熱処理温度の180°Cで収縮応力は最大となり、その後徐々に減少する。X線解析、熱分析の結果で明らかのように第一延伸だけの糸は非晶状態であるためガラス転移温度以上で軟化し、容易に伸長するが、二段延伸、熱処理した糸は結晶化しており、非晶状態の糸にみられる収縮応力の急激な減少はみられない。

延伸倍率と熱収縮応力の測定結果を図9に示す。延伸倍率が高くなると熱収縮応力は増加し、熱処理温度で最大になる。

熱処理時の緩和率を変えたときの熱収縮応力の測定結果を図10に示す。180°Cで熱処理した時の熱収縮応力(最大値)は0%では約260gであるが、10%で約70gと緩和率を大きくすると減少する。また熱応力曲線のピーク温度は緩和率0%では180°Cであるが、緩和率を大きくするとピーク温度も高温側にシフトするとともに、ピークはなだらかになる。熱処理温度210°Cでは180°Cにくらべ熱収縮応力はやや低下する。

4. まとめ

PPSのモノフィラメントを熔融紡糸し、延伸、熱処理条件と物性、熱特性、熱収縮特性などを検討した結果、次のことがわかった。

- (1) PPSは310℃では粘度の剪断速度依存性は低い。また300℃以上に加熱保持すると熱分解や架橋によるゲルが発生する。
- (2) 310℃で熔融紡糸し、2段延伸により4.9倍延伸し、熱処理すると強伸度5.7g/d, 25%であり、耐熱性に優れたモノフィラメントになる。
- (3) 延伸工程における結晶化の状態は第一延伸工程では非晶状態であるが、第二延伸工程で結晶化が始まり、熱処理工程で結晶化が進み、耐熱性を有する繊維になる。
- (4) 熱収縮応力は非晶状態の糸はガラス転移温度付近の90℃で最大になり、その後急激に減少するが、結晶化すると熱処理温度で最大になる。
- (5) 熱処理工程で緩和処理すると熱収縮応力が大きく減少し、熱収縮率も小さくなる。