

ポリエーテル・エーテル・ケトン (PEEK) 繊維の溶融紡糸

加工技術部：杉浦清治・西村美郎・松原 晃

1. はじめに

ポリエーテル・エーテル・ケトン (以下PEEKと略記する) は1977年にICI社によって開発された溶融加工が可能な結晶性の高分子で、融点が約350℃、ガラス転移点が140℃と高く、耐熱性、耐薬品性、難燃性などに優れたスーパーエンジニアリングプラスチックである。PEEKの結晶構造、溶融紡糸についてはいくつかの研究報告がある。ここでは高温溶融紡糸装置を使用してモノフィラメントの溶融紡糸を行い、紡糸条件延伸と結晶化挙動などの延伸特性について検討した。

2. 使用樹脂および試験方法

2.1 溶融紡糸

樹脂はPEEK 151G (三井東圧化学(株)製) を150℃で5時間以上乾燥して使用した。乾燥後の水分率は100ppm以下であった。なお樹脂に水分を含んでいると繊維にボイドが発生して、延伸時に糸切れの原因になる。

試験に使用した溶融紡糸装置および溶融紡糸温度は次の通りである。引取り速度は22m/minで、未延伸の状態で一旦巻き取り、延伸試料とした。未延伸糸の繊度は1000dであった。

溶融紡糸装置 TN-35

(中部化学機械製作所(株)製)

シリンダー径 35mm

L/D 28

熱水延伸槽 長さ 2m

熱風延伸槽 長さ 3.5m

ノズル 直径: 1.2mm × 6H

L/D: 2

紡糸温度 供給部: 350℃

圧縮部: 375℃

計量部: 380℃

口 金: 380℃

2.2 延伸試験

延伸試験は一旦巻き取った未延伸糸を試験試料とし、溶融紡糸装置の熱水延伸装置、熱風延伸装置を使用した。延伸方法は熱水、熱風による一段延伸法、熱水と熱風による二段延伸法についておこなった。なお延伸速度は熱水による一段延伸が約40m/分、熱風による一段延伸が約100~125m/分、熱水と熱風による二段延伸が約60m/分である。

2.3 熱分析

DSC、TG-DTA (熱理学電機製) を使用して、樹脂および熱水で2~3倍延伸した試料について結晶化温度、溶融温度、熱分解開始温度を昇温速度20℃/minで測定した。

2.4 X線回折

X線回折装置 (株島津製作所製) を使用し、糸を平行に引き揃え平板状にして測定試料とし、平板カメラを用い、管電圧40kV、電流30mAでX線回折写真撮影を行った。

2.5 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡JSM 5200 (株日本電子製) を使用し、未延伸糸、延伸した糸の表面および断面を観察した。なお断面の観察は繊維軸方向および繊維軸に直角方向についておこない、繊維軸方向の断面は糸を接着剤で固定してカミソリで切断した。

2.6 熱応力

熱応力測定装置 (カネボウエンジニアリング(株)製) を使用し、昇温速度120sec/300℃で熱収縮応力を測定した。

3. 結果および考察

3.1 樹脂特性

樹脂の熱分析結果を図1-1、1-2に示す。結晶化した樹脂は約350℃に溶融に伴う吸熱ピーク、

また熔融後急冷して非晶化した樹脂は約175℃に低温結晶化に伴う発熱ピーク、ガラス転移温度が約140℃にみられる。また降温測定を行うと約307℃に降温結晶化に伴う発熱ピークがみられる。TG-DTA測定を行ったところ450℃からベースが発熱側に移動する。また重量減少は480℃付近から始まり、減少率は550℃では約3%、590℃では約17%であり、熱による分解は約450℃付近から始まり、550℃で急激に分解が進むものと思われる。

樹脂の熔融流動特性の測定結果を図2に示す。360～380℃では粘度の剪断速度依存性は低く、 $10^1 \sim 10^2 \text{sec}^{-1}$ の剪断速度領域での熔融粘度は約 $3.5 \times 10^3 \text{poise}$ である。

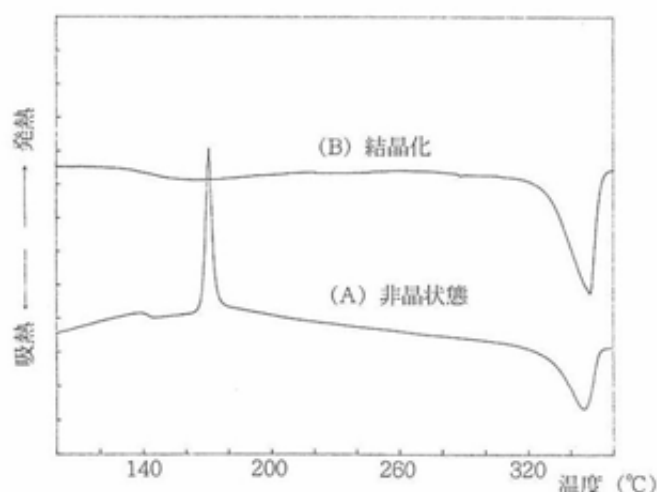


図1-1 PEEK樹脂のDSC曲線

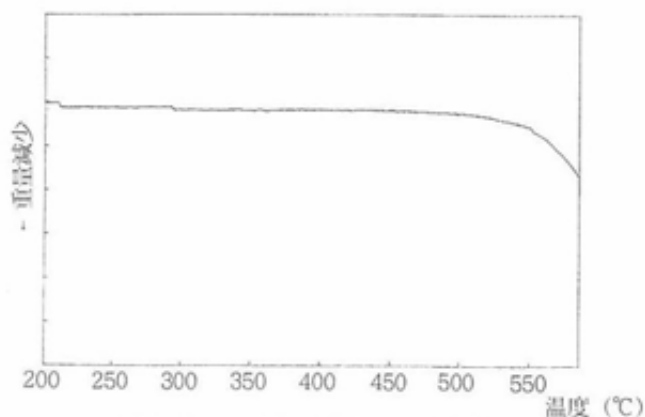


図1-2 PEEK樹脂のTG曲線

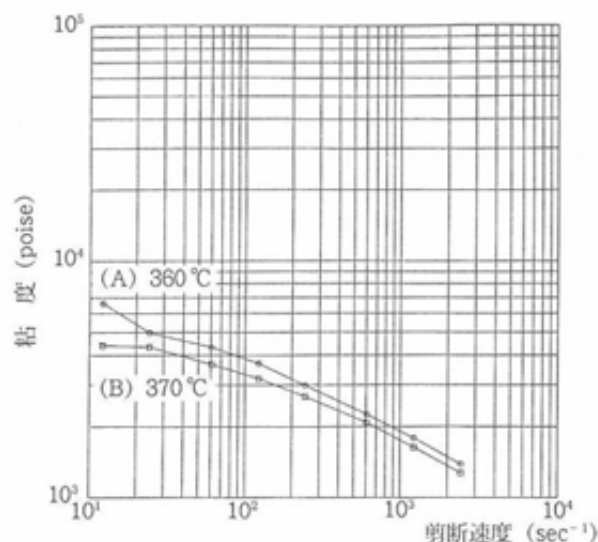


図2 PEEK樹脂の熔融流動曲線

3.2 熔融紡糸試験

紡糸温度が380℃と高温のため、冷却水温、エアギャップが糸質、延伸性に大きく影響する。冷却水温が低いと真空泡が発生したり糸ゆらぎが生じる。また冷却水温が高いまたはエアギャップが小さいと水面での突沸により糸の表面に傷ができる。エアギャップが大きいと結晶化して透明性がなくなるとともに、延伸性が低下した。このため冷却水温を60℃、エアギャップを20cmとやや長くした。

3.3 延伸試験

(a) 熱水による一段延伸

未延伸を2～4倍延伸したところ、2.5倍までは良好に延伸できたが、3～3.5倍では部分的または全体に白化が、また4倍では糸切れが生じた。このことから熱水での最大延伸倍率は約2.5倍であると思われる。

未延伸糸および熱水で2～3倍延伸した糸の熱分析の結果を図3、X線回折写真を図4に示す。未延伸糸は結晶化にともなうシャープな発熱ピークが175℃付近にみられるが、熱水で延伸したものは延伸倍率の増加とともに発熱ピーク温度は低温側にシフトし、3倍延伸したものは結晶化温度が約167℃になる。またピークもブロードになる。分子配向にともなう結晶化温度の低下、X線回折写真から熱水延伸で分子配向が進んでいることを示す。なお熱水延伸では結晶化していない。

一般に延伸はガラス転移温度 (T_g) 以上で行われるが、PEEKは T_g (143°C) 以下の熱水でも延伸、配向させることができる。なお2.5倍延伸した糸の強伸度は 2.9g/d 、 41% であり、熱水延伸では十分延伸することはできない。

熱水で2.5倍延伸した糸は透明性があり、熱処理しても透明性は変わらない。

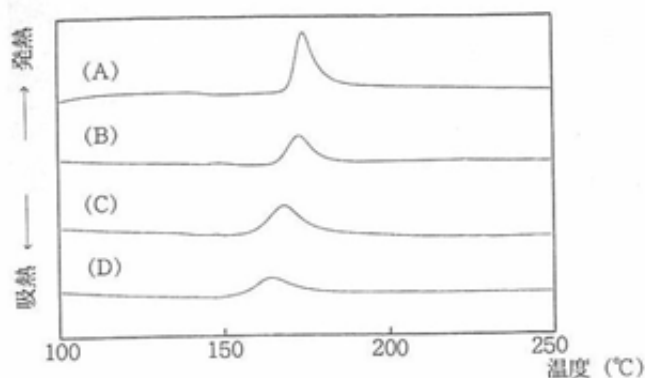


図3 DSC曲線 延伸倍率と結晶化温度
(A) 未延伸 (B) 100°C 2.0倍
(C) 100°C 2.5倍 (D) 100°C 3.0倍

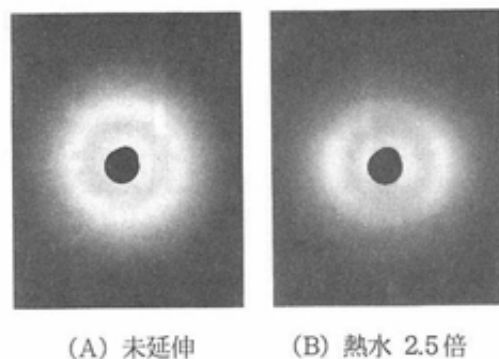


図4-1 PEEK 繊維のX線回折写真

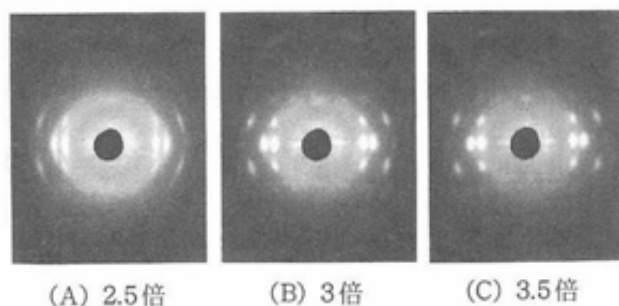


図4-2 X線回折写真 (熱水延伸と配向)
(熱水で延伸後、 220°C で定長熱処理)

(b) 熱風による一段延伸

延伸温度 $120\sim 180^\circ\text{C}$ で、2~4倍延伸をおこなった。 $120\sim 140^\circ\text{C}$ では白化、 180°C では延伸張力が低下し正常な延伸ができなかった。また延伸倍率2~3倍では強度が $2\sim 3\text{g/d}$ 、伸度が 40% 以上であり、延伸不十分であった。4倍ではどの温度でも糸切れや白化が生じた。このことから熱風での最大延伸倍率は約3.5倍であると思われる。

図5に、3.5倍延伸した糸の強伸度と延伸温度の関係、 $120\sim 180^\circ\text{C}$ で3.5倍延伸した糸のX線回折写真を図6に示す。 $120\sim 160^\circ\text{C}$ では延伸中に結晶化し、結晶配向が観察されるが、 180°C では結晶配向が低下し、糸の強度は急激に低下している。これは未延伸糸が非晶状態であり、延伸温度が結晶化温度以上の 180°C では軟化し、延伸張力が低下するスーパードロー現象が発生するためで、分子配向度も低い。このことから熱風による一段延伸では延伸温度を 160°C に管理する必要がある。

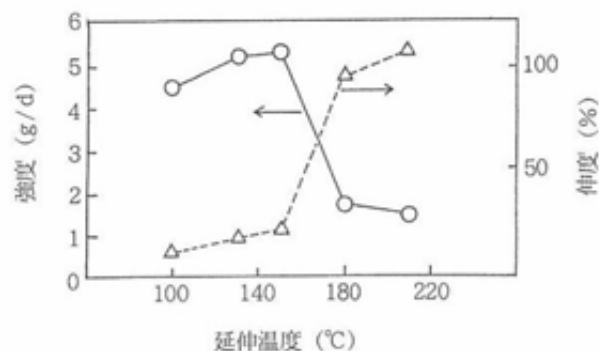
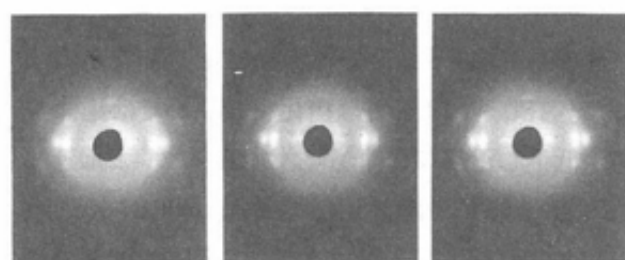
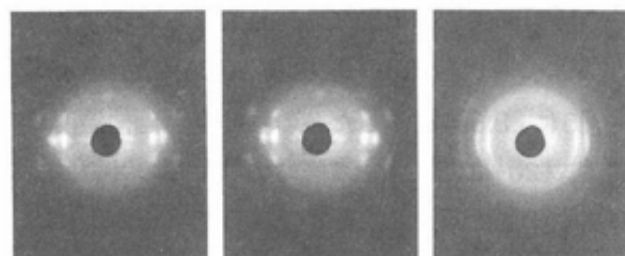


図5 延伸温度と強伸度



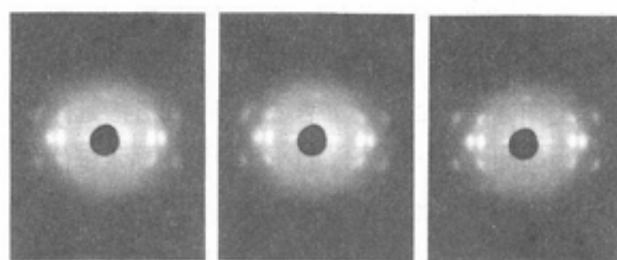
(A) 120°C (B) 130°C (C) 140°C



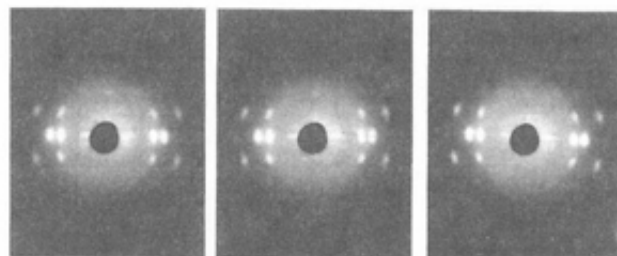
(D) 150°C (E) 160°C (F) 180°C

図6 PEEK 繊維の X 線回折写真
(延伸温度と結晶化)

一段延伸 熱風 3.5 倍



(A) 150°C (B) 160°C (C) 180°C



(D) 210°C (E) 240°C (F) 270°C

図7 PEEK 繊維の X 線回折写真 (第二延伸温度と結晶化)

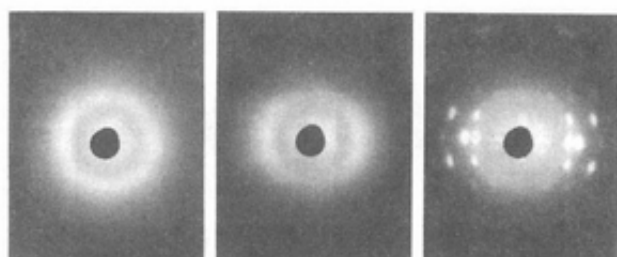
二段延伸 (第一延伸…熱水 2.5 倍
第二延伸…熱風 1.4 倍)

(c) 二段延伸

熱水で2.5倍延伸したものを150～270℃で1.4倍延伸（総合延伸倍率3.5倍）した。熱風による一段延伸では180℃以上では延伸することができなかったが、二段延伸では270℃まで延伸することができる。なお総合延伸倍率4倍ではどの温度でも白化や糸切れが発生した。総合延伸倍率3.5倍延伸した糸の強伸度は約6g/d、20%である。

150～270℃で1.4倍延伸（総合延伸倍率3.5倍）した糸の X 線写真を図7に示す。一段延伸では結晶化温度以上では結晶配向が低下しているが、二段延伸ではどの温度でも結晶配向している。これは図3に示すように第一延段伸を熱水で2.5倍延伸したことにより結晶化温度の低下と結晶化速度が速くなるため、熱風による一段延伸にみられるスーパードロー現象が発生しないものと思われる。

図8に二段延伸における X 線回折写真を示す。未延伸では非晶性のハローだけであるが、第一延伸で分子配向が始まり、第二延伸で結晶性の回折が赤道軸上にみられ、分子配向が進むとともに、



(A) 未延伸 (B) 第一延伸 (C) 第二延伸

図8 X 線回折写真 (二段延伸と結晶化および配向)

結晶化していることを示す。熱処理工程ではさらに結晶化が進む。

一段延伸法では延伸温度管理を厳密におこなわないと白化やスーパードロー現象が発生するが二段延伸法はスーパードロー現象が発生しないため延伸しやすい。

延伸した糸は150～160℃では透明性を有するが、180～240℃では白濁し、270℃では透明性が回復する。この原因については次の顕微鏡観察で述べる。

3.4 電子顕微鏡観察

二段延伸した糸の繊維軸方向断面写真を図9に示す。未延伸、100℃の熱水で2.5倍延伸したものは表面、断面、繊維軸方向の断面は滑らかである。二段延伸法で3.5倍延伸した糸の表面は滑らかであるが繊維軸方向の断面は熱風温度が150～160℃、270℃では繊維内部のところどころにボイド発生の前兆と思われる乱れがみられる。一方180～240℃では繊維軸方向の断面には内部に多数の大きなボイドが観察される。

大越ら⁽¹⁾⁽²⁾は0～300℃で1%/minで延伸し、みかけ密度、X線回折での結晶化度、X線小角散乱の測定を行い、延伸温度が160～180℃では延伸初期に微結晶が形成された組織を延伸し続けると微結晶の破壊やマイクロボイドが生成するものと

推定している。

このことから、延伸糸の繊維軸方向の断面にみられるボイドは、マイクロボイドが延伸により大きくなったものと推定される。大きなボイドが形成された繊維は透明性が失われる。

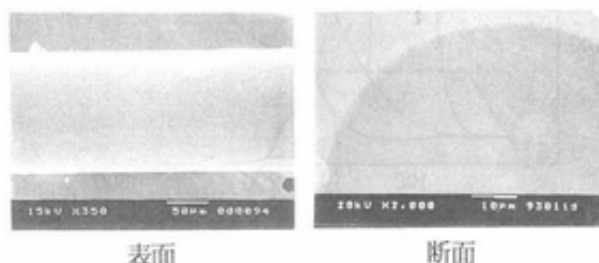


図9-2 PEEK 繊維の電子顕微鏡写真 (二段延伸)
(第一延伸 熱水 2.5倍、第二延伸 熱風 180℃ 1.4倍)

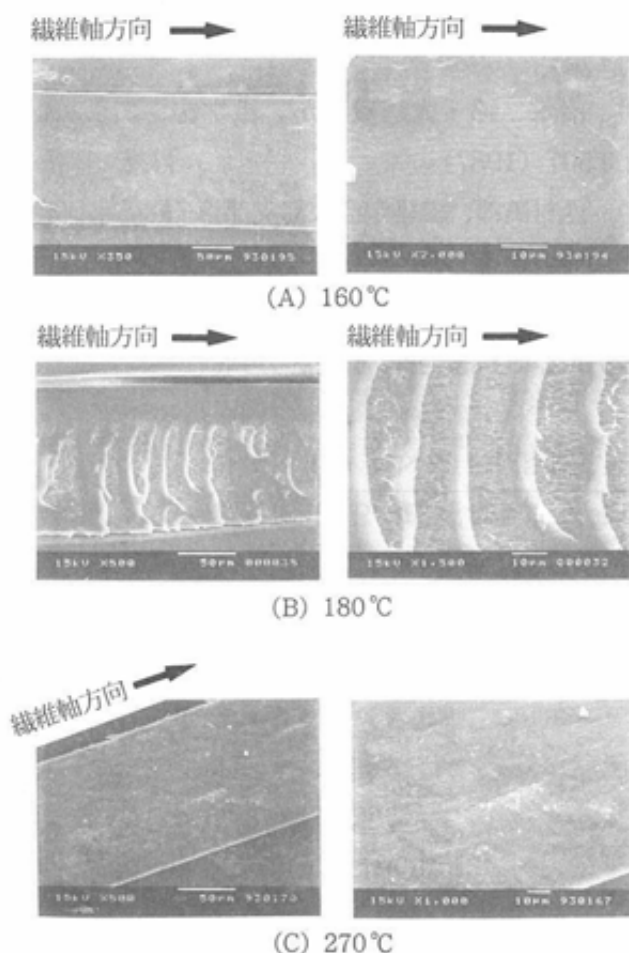


図9-1 PEEK 繊維の繊維軸方向の断面の電子顕微鏡写真 (二段延伸)
(第一延伸 熱水 2.5倍、第二延伸 熱風 1.4倍)

3.5 熱収縮応力試験

熱水による一段延伸、二段延伸 (第二延伸温度220℃)、二段延伸・熱処理 (熱処理温度250℃) した糸の熱収縮応力特性を図10に示す。熱水で2.5倍延伸した糸の熱収縮応力は80℃から増加し120℃付近で最大となり、その後急激に低下する。これは一段延伸では分子配向しているが非晶状態であり、結晶化温度以上では容易に軟化するため急激に熱収縮応力が低下するものと思われる。一方二段延伸した糸は100℃付近から増加し、第二延伸温度で最大となり、その後徐々に減少する。

二段延伸、熱処理した糸は結晶化しているため、非晶状態の糸にみられる軟化現象は起こらない。また二段延伸後熱処理工程で5%緩和すると、熱収縮応力は低下し、寸法安定性が向上する。

非晶状態では結晶化温度以上では軟化し耐熱性が低い、延伸、熱処理により配向、結晶化して耐熱性の繊維にすることができる。

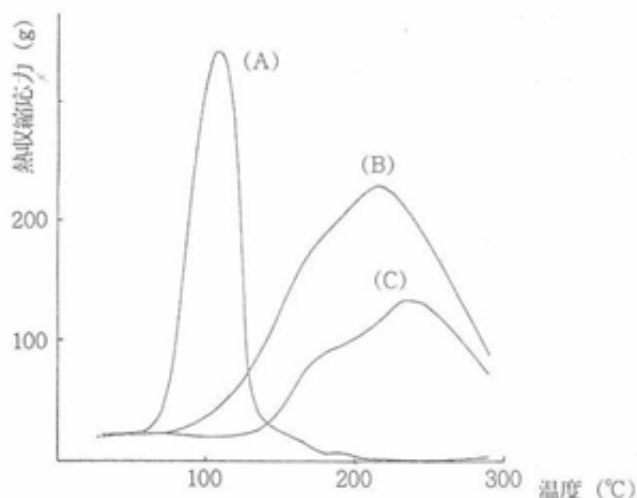


図10 熱収縮応力曲線
(A) 熱水一段延伸 (B) 二段延伸
(C) 二段延伸 熱処理

4. まとめ

PEEKを溶融紡糸、延伸試験をおこなった結果、次のことが明らかになった。

- (1) PEEKはガラス転移温度以下の熱水で延伸することができる。延伸にともない結晶化温度が低下するとともに、結晶化速度がはやくなる。
- (2) 熱風による一段延伸では延伸温度が180℃ではスーパードロー現象が発生し、延伸できない。また150℃以下で3.5倍延伸する

と白濁や白化が発生する。

- (3) 熱水と熱風の二段延伸方法で熱風延伸温度270℃で延伸すると耐熱性、透明性があり、実用に耐える物性を有する繊維になる。二段延伸で3.5倍延伸した糸の強伸度は約6g/d、20%である。
- (4) 熱水と乾熱の二段延伸では第二延伸温度が180～240℃の場合は糸の内部にボイドが発生し透明性は悪いが、270℃では良好となる。
- (5) PEEKの最大延伸倍率は約3.5倍である。

文 献

- 1) 大越豊・近田淳雄ほか、織学誌、Vol. 45、T509 (1989)
- 2) 大越豊・近田淳雄ほか、織学誌、Vol. 49、T151 (1993)
- 3) 清水二郎・大越豊ほか、織学誌、Vol. 43、T507 (1987)
- 4) 西村美郎、繊維学会東海支部第7回若手研究会発表要旨
- 5) 杉浦清治ほか、三河繊維、研究資料、1992、Vol. 243