シリカ微粒子複合によるポリエチレンテレフタレート繊維の タフネス改善効果

株式会社クラレ 山口新司・河本正夫

Toughness Improvement of Poly(ethylene terephthalate) Fibers by Hybridization with Silica Fine Particles

Shinji Yamaguchi and Masao Kawamoto

Fiber Research & Development Department, Kuraray Co., Ltd., Sakazu, Kurashiki, 710-8622, Japan

Abstract : A method of dispersing fine silica particles into polyester resin proposed by the authors was applied for the production of polyester industrial fibers. The as-spun fibers of silica hybrid polyester with intrinsic viscosity range of 0.6-0.7 showed lower maximum draw ratio than those regular PET in the drawing process. The drawn and annealed silica hybrid fibers, however, showed slightly lower strength and significantly higher elongation at break in comparison with those of regular PET fibers produced applying the same drawing tension. In addition, it was found that fibers of high toughness, i.e. high strength and high elongation at break, could be produced by the one step spinning with in-line drawing process of high molecular weight silica hybrid polyester.

(Received 2 August , 2000 ;Accepted 8 February , 2001)

1. 緒 言

ポリエステル繊維はその汎用物性と低コスト生産性のため、産業資材用途にもナイロン分野を駆逐して広く用いられている。産業資材用途向きポリエステル繊維の製造法は原料ポリマーの重合度を高め、低速紡糸で得られる結晶性・配向性の低い未延伸糸を高倍率に延伸する方法が採用されてきたが[1]、タイヤコード分野では仕事損失の大きさや熱収縮の問題から、最近では仕事損失が少なく寸法安定性の良い DSP(Dimensional Stability Polyester (POY; Partially Oriented Yarn を延伸した高弾性率、低収縮タイプ[2]) がタイヤ用ポリエステル繊維として主流となっている[3]。産業資材分野においてこれまでの単なる高強度、高弾性率のような第1次性能の見方から、用途に応じた性能設計が重視されるようになった。ナイロンはポリエステルに比較して高タフネスの特徴があるが、湿潤時の寸法安定性に弱点がある。ポリエステル繊維にとっては、コンベアベルト、漁網、縫糸、帆布等の分野では単なる強度とは別に伸度も大きい高タ

フネス糸が要求されている。ポリエステルの特徴を生かして高タフネスにすることが出来れば、その応用用途は大きい。筆者等はこれまでポリエステル中にシリカを均一分散する方法を提案してきた[4,5]。超微細粒子シリカの均一分散ポリエステルはナノコンポジットとしての見方もできる。このシリカ均一分散ポリエステルを用いると、繊維は強度と伸度が大きい高タフネス繊維に出来る可能性を見出し、シリカ複合によるタフネスの改善効果を検討した。

2. 微粒子とポリエステルの接着

シリカ表面のシラノール基が直鎖飽和アルコールと反応する点について、宇津木は表面処理シリカゲル表面基の赤外線吸収スペクトルによる同定で明らかにしている[6]。シリカ表面シラノール基によると見られる 950cm^{-1} の吸収により、その反応の有無が確かめられている。ポリエステルの合成重合時のエステル化条件でも同様の反応が起きていることを以下の実験で調べた。

平均粒径 45nm のコロイダルシリカを固形分換算で、3wt %、H₂O 12wt %、エチレングリコール（EG と略称）：85wt % の混合液を 250℃ エステル化条件で加圧・加熱した後、長時間水で洗浄、透析して EG を除去した。エステル化後のシリカ表面シラノール基の減少を未加熱品と比較して、エステル化反応の有無を確かめた。

赤外吸収スペクトルの規格化のため、800cm⁻¹ [≡ Si-O-Si ≡] の吸収に対する 950cm⁻¹ [≡ Si-OH] の吸収の比で表した。またシリカ表面に存在する炭素含有量を元素分析で調べた。EG のシリカ表面反応による粒子径変化はレーザー光散乱法により平均粒子径を求めた。

Table 1 Surface IR absorbance of SiOH, C content and average particle diameter after esterification of ethylene glycols on silica particle.

	SiOH (950/800cm ⁻¹)	C content (wt%)	Diameter (nm)
EG treatment	6 x 10 ⁻³	0.8	71
Untreatment	17 x 10 ⁻³	control=0.2	64

Table 1 で明らかなように、EG 処理後のシリカ表面はシラノール基は約 1/3 に減少し、元素分析では炭素含有が認められ、平均粒子径も増大しているの、シリカは表面で EG と反応していると見られる。このグリコール末端はテレフタル酸との重合が進み、シリカ粒子がポリエステルとの接着を強固にしているものと考えられる。この考えはコロイダルシリカを添加したポリエステルが熔融重合時に生じる増粘現象にも説明できる。すなわち、重合機が一定トルクで重合終了時間を制御する条件では、シリカ粒子平均直径が 45nm の微粒子を 3 % 添加した場合には極限粘度が未添加に比べ $\Delta[\eta] = 0.03$ 、表面積の大きい平均 14nm のシリカを 3 % 添加の場合には $\Delta[\eta] = 0.06$ 、と低く観測されることから、シリカ表面へポリエステル末端が反応したため、ポリマー増粘した現象と考えられる。

3. 実 験

3.1 試料

本研究で用いたシリカの特徴を Table 2 に示す。シリカは平均粒子径が 45nm、固形分濃度 20wt %（日産化学（株）スノーテックス）のコロイダルシリカを用い、シリカの添加量は 1 % と 3 % の 2 種類として、シリカ複合ポリエステルを以下の処方で作成した。コロイダルシリカを

分散混合した EG35 部とテレフタル酸 86 部、三酸化アンチモン 0.035 部及び EG の合計とテレフタル酸とのモル比が 1.5 となるように EG を追加して混合スラリー状態としてエステル化を行った。

Table 2 Properties of colloidal silica in comparison with polyester

Properties	Silica	Polyester
Young's modulus ratio ^{a)}	14	1
Refractive index	1.55	1.62
Diameter (μm)	0.045	10 ~ 20
Density (g/cm ³)	2.20	1.38

a); Calculated from silica glass / non-oriented PET resin

エステル化は 250℃、内圧 0.117MPa で行い、ついで重合槽に移し、285℃で減圧下にて重合を行った。[η]（フェノール、テトラクロロエタンの等重量混合溶剤中、30℃で測定した極限粘度）が 0.65 ~ 0.75 となるように重合時間を調節して、シリカ分散ポリエステルを得た。重合後のポリマーは常法に準じてペレット化した。高重合度のポリエステルはこのペレットをタンブラー式回転固相重合機にて追加重合を行い、[η] = 0.9 ~ 1.1 のポリエステルとした。コロイダルシリカの添加重合で得られたシリカ複合ポリエステルの透過型電子顕微鏡写真（サンプル切片厚み：80nm）を Fig.1 に示す。

Fig.1 Cross-section of Silica Hybrid Polyester by TEM

3.2 2成分同時熔融紡糸試験

シリカ複合ポリエステルと通常ポリエステルの熔融熱履歴や紡糸冷却条件を全く同一の条件で比較するために、2成分同時混紡糸を行った。すなわち、同一仕様の押出し機を 2 台用い、一方を A 側、他方を B 側とする。A 側、B 側でシリカ (3wt%) 複合ポリエステルと通常ポリエステルがそれぞれ別個に押出され、配管と計量

用ギヤポンプまでは同一温度条件と同一距離で同じ1つのノズルパックに導入して、同一熱履歴、ポリマー温度になるようにした。ノズルパック内ではA側、B側が各々同時に同条件で平行に Fig.2 に示すように吐出、冷却され、別個に巻き取る方式とした。

ノズル孔 $0.25\text{mm } \phi \times 18 \times 2$ (A+B)、紡糸ヘッド温度 300°C 、単孔吐出量 0.722 g/min. 、紡糸巻取り速度 900m/min. 冷却風は 1.2m たて長の横風冷却で、風速分布最高値を 0.5m/min. とした。冷却風の方法は Fig.2 に示すように、A 側、B 側が平行に当たるようにノズル位置を決め、紡糸ドラフト、冷却条件が揃う条件で行った。各々ポリマーのみを変えて 289dtx/36f 中の各々 A, B 側の未延伸原糸(144.5dtx/18f)を採取した。

Fig.2 Spinneret for bicomponent spinning
A: Silica hybrid polyester B: Regular PET

得られた未延伸紡糸原糸はホットローラー(77°C) + ホットプレート(110°C)方式の熱延伸を行い、切断延伸倍率 HD_{max} と HD_{max} 比 $0.60 \sim 0.75$ まで延伸比率を変えて、延伸時の張力を測定した。また未延伸原糸の各々の極限粘度 $[\eta]_{\text{as}}$ を測定した。 $[\eta]_{\text{as}}$ の測定は重合実験で示したペレットの $[\eta]$ 測定法と同様である。

4. 結果と考察

4.1 2成分同時紡糸原糸特性

重合度 $[\eta]$ の異なる各 5 ~ 4 種類のペレットを用いて、A, B 側にシリカ複合ポリエステルと通常 PET の組合せで、2成分同時紡糸を行い A, B 側それぞれ分割して巻き取った。各々の未延伸紡糸原糸を用いて、上記同一条件でドラフト比のみを変える延伸により各々の切断最大延伸倍率を求めた。ネッキング延伸による切断延伸倍率 HD_{max} はポリエステルの重合度が大きくなるほど小さくなる。紡糸後のポリマー極限粘度 $[\eta]_{\text{as}}$ が $0.60 \sim 0.74$ の範囲において、極限粘度 $[\eta]_{\text{as}}$ と HD_{max} との関係を Fig.3 に示す。

Fig.3 Relation between maximum draw ratio and intrinsic viscosity of as-spun fibers, $[\eta]_{\text{as}}$.

紡糸ドラフト一定、冷却条件一定の同じ $[\eta]_{\text{as}}$ でも、シリカ複合ポリエステルの最大延伸倍率 (HD_{max}) は通常 PET より低くなる。シリカ表面がポリエステルと反応しているために、あたかも架橋点のような挙動となり、 HD_{max} を下げたものと考えられる。紡速が 1000m/min 以下の UDY (Undrawn Yarn) 領域であり、通常のポリエステルの場合、紡糸条件を 2 成分とも揃う条件で整えたので、冷却固化過程は A, B 側共大きな差を生じにくい領域である。この差はシリカの複合が大きな要因と推定される。測定した $[\eta]_{\text{as}}$ の範囲では、シリカ複合とすることで最大延伸倍率が低下して、極限粘度差 $\Delta[\eta]_{\text{as}}$ に換算して、そのシリカ複合は 0.035 程度影響していることが明確となった。

4.2 延伸張力に与える $[\eta]_{\text{as}}$ の影響

ネッキング延伸ではナチュラルドローを越えてから結晶化が始まる。そこでの分子の再配列と結晶化には熱と応力が重要となっている。

Fig.4 Relation between drawing tension and draw ratio on silica hybrid polyester.

加熱条件を同一とした場合、糸にかかる張力が大きいほど配向が進むことは良く知られている。各未延伸糸にそれぞれ延伸倍率を変えて、その延伸張力を測定した結果を Fig.4 と Fig.5 に示す。 $[\eta]_{as}$ が大きいほど低い延伸倍率で高い延伸張力となる傾向は同じであるが、シリカ複合ポリエステルの方が、通常 PET より低い延伸倍率から高張力になる傾向が見られる。そこで、延伸張力が 0.883cN/dtex (1gf/d) となる各紡糸原糸の延伸比率 (HD 比) を Fig.4 と Fig.5 から求め、紡糸原糸の極限粘度 $[\eta]_{as}$ と延伸張力との関係を推定した結果を Fig.6 に示す。

Fig.5 Relationship between drawing tension and draw ratio of regular polyester.

Fig.6 Relation between draw ratio at drawing tension of 0.883 cN/dtex and intrinsic viscosity of as-spun fibers, $[\eta]_{as}$.

同じ延伸張力となる延伸比でみると、重合度が大きくなるほど延伸比が下がる。これは高分子量化に伴う分子エンタングルメントの増大と理解されるが、シリカ複合によっても、延伸比は下がる。既に、最大延伸倍率の低

下でも予想したように、ポリエステル末端が結合しているシリカが見掛け上の架橋点のような挙動をとって、延伸張力を高めていると推定した。

4.3 延伸糸の引張り切断強伸度

Fig.6 より延伸張力を 0.883cN/dtex (1gf/d) となる延伸比を求め、各々その張力で延伸した糸の引張り強伸度特性を調べた。Fig.7 に各々の延伸倍率と引張強度と伸度の関係を示す。

Fig.7 Relation between draw ratio and tensile strength, elongation at break of yarns made by same drawing tension.

ポリエステルの極限粘度が変わり、それに対応して延伸張力を一定にして延伸倍率を変えたので、シリカ複合ポリエステルと通常 PET の強度、伸度は各々水準は異なるが、延伸倍率を変えてもほぼ同じレベルに揃った。一般にポリエステル繊維の引張り強度・伸度は高倍率で延伸するほど強度が増大し伸度が低下、また平均分子量が大きいほど強度が高くなることは知られている[7,8]。極限粘度が 0.60 ~ 0.74 の範囲においては、一定延伸張力で比較すると、通常 PET の破断強度 * 伸度が 4.4 ~ 4.2cN/dtex * 26 ~ 28 % となるのに対して、シリカ複合ポリエステルはどれも 4.1 ~ 3.8 cN/dtex * 31 ~ 34 % の高伸度型になっていることがわかった。その典型的な引張り強伸度曲線を Fig.8 に示す。一般に、強伸度カーブは紡糸条件や延伸条件、あるいは共重合ポリエステルを用いることで、カーブを合わせることが可能である。しかし、平均分子量を増大させ、延伸倍率と加熱固定を極度に大きくする産業用繊維の場合には、必ずしも強度伸度を同時に高めてタフネスを向上させようには、限界があった。シリカ複合ポリエステルは分子量を選べば強度を保持して伸度が大きくなる特長があることに着目した。すなわち、シリカ複合ポリエステルの重合度や紡糸条件を適切に選べば、ポリエステル本来の特性をナノコ

ンポジットによって物性を変えうる可能性がある」と推定した。

Fig.8 Stress-Strain curve of silica hybrid polyester fiber and regular PET

4.4 高重合度1ステップ紡糸

シリカ複合ポリエステルにより高強度・高タフネスとするには、シリカ添加量が多いと分子配列の阻害やシリカの凝集物によるポイド発生要因も考えられる。そこでシリカ添加量を3%から1%に減らした。一方、重合度は固相重合により産業資材用高重合度品以上 ($[\eta]$: 1.04 ~ 0.95) に高めた。製糸は数百m/分の紡糸条件で行い、連続的多段加熱ローラー方式で2~3000m/min巻取り速度の産資用1ステップ紡糸機を用いた。延伸倍率や温度条件は目的の強度を出すために種々変更して1111dtex/192f および 1111dtex/72f の糸の試作試験を行った。シリカ複合ポリエステルの比較対照用に高重合度PET ($[\eta]$: 0.95 ~ 0.90) を用いた。これらの糸の破断伸び度を横軸に破断強度を縦軸にプロットしたのが Fig.9 である。紡糸後の極限粘度 $[\eta]_{as}$ がどちらも 0.90 ~ 0.87 の範囲のものを採用してプロットした。紡糸温度が高過ぎて極限粘度が低くなりすぎた糸は除外した。Fig.9 で示すように、切断伸び度の増大と共に強度は下がるが、シリカ複合ポリエステルの方が伸びが大きくなった。極限粘度 $[\eta]_{as}$ が低い領域で推定した高伸び度が、高重合度領域 (極限粘度 $[\eta]_{as}$ 0.90 ~ 0.87) でも適応することが実証できた。ナノコンポジットのシリカ複合ポリエステルを用いることにより、高強度でかつ高伸び度となり通常より約2割ほどタフネスを向上させることが可能となった。

問題点としては当初、通常 PET より高い重合度とすることにより強度も大きくすることも狙ったが、予想以上に重合度低下が大きく、PET と同じレベルの重合度 (極限粘度 $[\eta]_{as}$) となった。今後、重合度の低下をより少なくすることが課題として残されている。

Fig.9 Tensile strength plotted against elongation at break of silica hybrid polyester and regular PET

このような挙動が発現できた理由については、微粒子のすべり効果として以下のように考察した。これまでから、高分子の引張り破壊については降伏は塑性変形でなく、ひずみに伴って自由体積が増大し、緩和時間が著しく短くなる軟化現象という考え方がある[9]。しかし無機微粒子とのハイブリッドとすれば、これまでの複合材料の解析に従って、微粒子のすべり効果の活用が可能であると推定される。A.Griffith は材料に応力の方向に垂直にノッチを入れたときに開放されるエネルギーを新しく生じる界面の界面自由エネルギーに等しいと置いて脆性破壊に対する式を提案した[10]。これは応力集中部分にクレーズが発生しその破損の過程で多数のひび割れが生じたとすれば材料を破壊するのに多量のエネルギーが吸収され正常な破壊伸びに比べて大きくなることが予想される[11]。金属複合材料では変形歪み量を大きくする研究がなされている。久山、伊、高橋等は一方連続繊維強化金属の横方向引張り応力-歪み挙動の解析を行った[12]。マトリックスをアルミ合金、強化繊維をボロン繊維 (ボロン弾性率/アルミ弾性率 = 5.8) とした材料の繊維軸直交方向の応力-歪み挙動推定を行い、破断に至る伸びの増大と引張り強伸び度曲線の実験値と計算曲線の一致を確かめている[12]。この考え方は、(a) マトリックスと繊維外周と完全接着領域 (b) すべり発生域 (c) 空隙形成領域と破断に至る領域を (a) → (b) → (c) と区分して解析し変形歪みが大きくなる説明を行った。久山等のモデル[12]は繊維軸直交方向の応力-歪み挙動の円柱モデルによる解析であるが、球形のシリカの場合であっても、一軸引張りを等方応力と純粋剪断応力の重ね合わせとみなして計算されたモデルなので、そのモデルは通用するものと仮定した。久山等の試料は直径 100 μ m のボロン繊維をアルミ合金へ体積分率 50 % 混入したマイクロコンポジットであり[12]、1 μ m³ 当たりの材料

間接触面積は $0.02 \mu\text{m}^2$ と小さいのに対して、45nm の微粒子 3 % を均一分散した場合、 $1 \mu\text{m}^3$ 当たりの材料間接触面積は $1.6 \mu\text{m}^2$ と 80 倍も大きく、45nm の微粒子が 1 % 均一分散した場合でも接触面積は $0.5 \mu\text{m}^2$ と 26 倍も大きく、ナノコンポジットとしての影響が大きく反映されるものと推定した。この考え方に従えば、微粒子は完全接着領域とスリップ領域がポリエステルとの複合で存在すれば、「微粒子接着→粒子表面でスリップ→粒子表面でキャビテーション」のプロセスによって強度の低下を防ぎながら、破断伸度を増大させ、高タフネス繊維になったものと説明できる。

Fig.10 Typical transverse uniaxial deformation mode of each model
(a) Perfect adhesion, (b) free slippage and (c) cavity formation are assumed at the fiber / matrix interface on the unidirectional Boron fiber / Aluminum composite[12].

5. 結 論

ポリエステル中に均一分散したシリカは、繊維が引張り変形を受けたとき、応力集中を分散させる役割を演ずると仮定して、シリカ分散ポリエステル繊維の高タフネス化を検討した結果、以下の結論が得られた。

1. ポリエステル中に 45nm の微粒子が 1 ~ 3 % 均一分散すると接触面積は極めて大きい。そのシリカ表面のシラノール基の半分以上がポリエステルの合成重合反応時にポリエステル末端が結合していると考えられる。シリカ複合ポリエステルはその最大延伸倍率や延伸張力

の関係から、通常 PET より極限粘度 $[\eta]$ 差で0.03増粘性であることが分かった。

2. シリカ複合ポリエステルと通常 PET と同じ熱履歴と紡糸冷却条件にすることができ、2成分同時熔融紡糸原系により、それぞれ同じ張力で延伸すると、シリカ複合ポリエステルは通常 PET に比べて高伸度破断型の繊維になった。

3. シリカ複合ポリエステルのさらに高重合度とし、産業資材用の1ステップ紡糸を行って、PET と強伸度物性を比較した結果、シリカ複合ポリエステルは高強度でかつ高伸度の高タフネス系となることが分かった。

本研究に関して、(株)クラレ シリカ複合ポリエステル繊維の開発に携わり協力頂いた関係者に感謝致します。

文 献

- 1.Y.Murase, A.Nagai, *Saishin no Boushi Gijutu*, p64, Sen'i Gakkai Ed., Kobunshi-kankoukai, (1992)
- 2.H.L.Davis, M.L.Jaffe, H.L.LaNieve, E.J.Powers, JA.Pat. Pub. 528 (1988), H-Celanese
- 3.S.Fukuhara, Polyfile p.44 Nov., (1993)
- 4.S.Yamaguchi, *Sen'i Gakkaishi* in printing.
- 5.S.Yamaguchi, T.Akagi, M.Kawamoto, K.Maeda, A.Kubotsu, T.Tsuji, USA Pat. 016,750, Kuraray Co.
- 6.H.Utsugi, "*Nihon Kagakukaishi*", 12, 2237 (1972)
- 7.R.Yokouchi, I.Nakamura, *Polyester Sen'i*, p.177 Corona Pub. Co. '67; Original, POLYESTER FASERN, H.Ludwig Ed., Akademie-Verlag-Berlin
- 8.K.H.Hillier, *Kagaku Sen'i* III, p.11, Maruzen Co. '71; Original, Man-Made-Fibers III H.F.Mark Ed.
- 9.J.D.Ferry, "*Viscoelastic Properties of Polymers*" p.204, 2nd Ed. Wiley (1978)
- 10.Griffith, A.A., *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 221A, 163 (1920)
- 11.S.Matsuoka, "*Polymer Alloy*", p.202, 2nd Ed. Kobunshi-Gakkai Ed., Tokyo-Kagaku Dojin (1993)
- 12.T.Hisayama, H.Yoon, K.Takahashi, "*Nihon Fukugou Zairyo Gakkaishi*", 16, 4, 139 (1990)