 報 文

 一般報文

(昭和 59 年 4 月 12 日受理)

 ポリエーテル・エーテルケトンの
 溶融紡糸と繊維性能

 京都工芸繊維大学高分子工学科 許 甲 鎮*・北尾 敏 男
 木 村 良 晴・谷口 五十二

 POLY(ETHER-ETHER-KETONE): MELT SPINNING
 AND FIBER PROPERTIES

 By Xu Jia Zhen*, Toshio Kitao, Yoshiharu Kimura,
 and Isoji Taniguchi

 (Department of Polymer Sci. and Eng., Kyoto Institute of
 Technology, Matsugasaki, Kyoto, 606, Japan)

PEEK, a poly(aryl-ether-ether-keton), was subjected to melt spinning and hot drawing to prepare a thermal resistant fiber. The temperatures of spinning and drawing were preliminary estimated from the thermal analyses for a film specimen: The DTA traces imply that T_m is 337°C, T_g 143°C, T_{ch} (the crystallization temperature on heating) 173°C, and T_{cc} (the crystallization peak on cooling) 280°C. The TGA revealed that the onset of thermal decomposition was at temperature above 400°C even in the presence of oxygen. PEEK, however, fairly colored and degraded at 400°C in the actual melt spinning. A smooth and steady spinning could be performed at 380°C. Four as-spun fibers ranging in the spin-stretch ratio from 3 to 36 were prepared for the hot drawing experiments. The maximum draw ratio slightly increased with increasing drawing temperature: It varied from 2.8 at 140°C to 3.5 at 270°C for the most highly spin-stretched fiber. Similarly the drawability was a function of the preceeding spin-stretching. The tensile properties at elevated temperatures were compared to those measured at the ambient temperature: The tensile strength was 0.29 GPa at 235°C, corresponding to 42% of that at 25°C, while more than 30% of the tensile modulus for 25°C was retained at 235°C.

(Received April 12, 1984)

1. 緒 言

Polyaramidesやpoly(*p*-phenylene benzobisthiazole)に代表されるように、高分子の主鎖中に芳香環などを導

入し、その力学的性質や耐熱性を向上させる試みが数多く報告されている。これらの高分子の多くは、環状構造による分子運動の制約のため、不融性となり加工性、成形性の面で種々問題を残している。

このような成形性の不利を克服するため、Attwoodら¹⁾は3個の*p*-phenylene基を2個のエーテル結合と1個のカルボニル基により結合し、全芳香族ポリエーテル・エー

* 現在の所属：中国吉林省化学繊維技術研究所

 Note: * Present Address; The Institute of
 Chemical Fibers, Changchun City,
 Jilin Province, China

を合成し、その融点 (T_m) は 335℃ であり、ガラス転移温度 (T_g) は 144℃ であると報告している。Dawson ら²⁾ は PEEK の結晶は、本質的には poly(*p*-phenylene oxide) のそれと類似した構造を有しており、格子定数から計算した結晶密度は 1.400 g/cm³ であると述べている。Rueda ら³⁾ も別個に結晶格子定数をより厳密に決定している。

PEEK の成形加工に関する研究は、この高分子の歴史が短いために少ない。融体の繊維化、すなわち溶融紡糸に関しては水野ら⁴⁾ の特許が公開されている。Ali⁵⁾ も溶融紡糸法により繊維化をおこなっている。また Griffin ら⁶⁾ によるフィルム成形および一軸および二軸延伸に関する報告も興味深い。

しかし、これらはいずれも成形条件の決定と得られた繊維、フィルムの性質を述べているに過ぎない。PEEK の一つの特徴が、その高い融点にあるとするならば、PEEK 繊維の高温での性質を詳細にすることは有意義であると考えられる。

このような見地から、本報告では PEEK の紡糸および延伸条件をより系統的に検討するとともに、得られた繊維の高温下での挙動についても述べる。

2. 実 験

2.1 供試高分子

ICI 社製の PEEK (451 G/V) を 150℃ で約 3 時間減圧乾燥したのち、紡糸実験に供した。濃硫酸を溶媒とし、30℃ で測定した極限粘度数 (η) は 1.15 (dl/g) であった。

2.2 溶融紡糸

25 mm 単軸押出機に直径 0.6 mm のノズル 6 個を有する紡糸口金を取付け紡糸機とした。押出機スクリュウの供給部および圧縮部の温度は PEEK の融点よりわずかに高い 340℃ に、計量部の温度は 370℃ に設定した。口金温度を 370 から 400℃ の範囲で変え、曳糸性が優れており、かつ分解による着色が認められない 380℃ を口金温度とした。繊維の性質とドラフト倍率との関係を検討する目的で、未延伸糸のドラフト倍率を、3, 13, 26 および 36 倍とした。

2.3 延 伸

手廻型の延伸機を用いた。試料長を 5 cm とし、加熱空気の強制循環装置のついた乾燥器中で約 5 cm/min の速度で延伸した。延伸温度は実験装置による制約のため 270℃ 以下とした。最大延伸倍率は、それぞれの延伸実験に供した繊維のうちの 3 分の 1 が破断する延伸倍率とした。

2.4 複屈折

複屈折の変化から配向の進み具合を推定した。Na-D 線 (波長 589 nm) を光源とし、ベレクコンペンセータの付いた偏光顕微鏡によりリターディションを測定した。

2.5 広角 X 線回折 (WAXS)

日本電子製 X 線回折装置を使用した。Cu-K α 線を使用し、平板フィルム上に回折像を得た。

2.6 熱分析

島津製の DTA (DT-30) および TGA (TG-30) を使用した。空気酸化の影響を検討するために、窒素雰囲気および空気中で測定した。昇温速度は、いずれの場合も 10℃/min とした。

2.7 引張試験

島津製オートグラフ IM-100 を用いて測定した。試料長を 5 cm とし、5 cm/min の引張速度で測定した。通常の繊維性能の評価は 25℃ の恒温室内でおこなったが高温特性の検討に際しては、測定温度を 140℃ から 235℃ の範囲で変えた。測定に先立って 2 分間予熱した。

3. 結果および考察

3.1 温度条件の設定

Attwood ら¹⁾ および Dawson ら²⁾ によれば、PEEK の融点 (T_m) およびガラス転移温度 (T_g) は、それぞれ 335℃ および 144℃ であると報告されている。しかし、紡糸や延伸の温度条件を設定するためには、結晶化温度をも参考にしなければならない。したがって、出来るだけ非晶質の試料を得る目的で、PEEK のチップを 375℃ のホットプレス中で圧縮成形し、これを冷水中で急冷することにより厚さ約 25 μ m のフィルムとし、熱分析に供した。

この急冷フィルムの DTA 曲線を図 1 に示す。143℃ に T_g を意味すると推定される小さな吸熱ピークが現われ、ひき続いて結晶化の発熱ピークが 173℃ に鋭く現われる。337℃ に融解ピークが認められるが、400℃ までの測定温度範囲では分解もしくは劣化を示す変化は認められなかった。一旦、400℃ まで昇温した試料を室温下で放冷すると、 T_m より約 60℃ 低温領域に結晶化を示すピークが現われた。雰囲気による差はほとんど認められなかった。一方、図 2 に示した TGA 曲線から空気中では 400℃ を越えるとわずかながら分解し重量減少がはじまるが、窒素雰囲気中では 500℃ を越えても比較的安定であり、1% 重量損失温度は 560℃ であることがわかった。両雰囲気中で温度が 560℃ 以上になると重量損失は加速度的に進み、700℃ で約 40% の重量損失に達した。

これらの熱分析の結果より、紡糸温度範囲は比較的狭く 340℃ から 400℃ までであり、延伸温度は 140℃ 以上 340℃ 以下に設定する必要があることがわかった。

Fig. 1. DTA thermograms for the film compression-molded and quenched in cold water: Heating curve (a) has two endothermic peaks at 143°C (T_g) and 337°C (T_m) and an exothermic peak at 173°C (crystallization), whereas cooling one (b) has only an exothermic crystallization peak at 280°C.

Fig. 2. TGA traces for PEEK heated in the atmospheres of nitrogen (solid curve) and air (broken one).

3.2 溶融紡糸

溶融紡糸にあたり、口金温度を 400°C とした場合、わずかながら熱劣化を起し着色した。口金温度をわずかに下げ 380°C まで下げた。この条件下では、劣化も認められず良好な糸糸性を示した。ドラフト変形、すなわち紡糸過程における伸長が糸質におよぼす影響を明らかにする目的で、ドラフト倍率 α を 3, 13, 26 および 36 と変え

4 種の試料繊維を調製した。これらの繊維の性質を表 1 にまとめた。ドラフト倍率 (Spin-Stretch Ratio) が大きくなるに従って複屈折および引張強度は明らかに増大した。同様に引張弾性率もドラフト倍率が増すにつれわずかながら増大する傾向を示した。一方、破断伸度は低下する傾向を示した(但し、ドラフト倍率 36 の試料の強度・弾性率は、26 倍までドラフトした試料のそれらとほぼ等しく、3 倍にドラフトした試料の伸度は極めて小さな値を示した)。これらの結果から PEEK を 380°C の口金温度で溶融紡糸した場合には、ドラフト変形により分子配向が進むものと推定される。

図 3 に、これら 4 種のドラフト繊維の広角 X 線回折図と、急冷フィルムのそれとを示す。急冷フィルムの WAXS 図には、非晶ハローと推定される不鮮明な回折環が認められるのみである(四塩化炭素・ヘキサン系の密度勾配管中で測定した試料密度は 1.265 g/cm³ であり Dawson ら²⁾の求めた非晶密度と一致した)。一方、ドラフト繊維の WAXS 図には、不完全ながら配向した結晶による回折弧と非晶ハローとが重なって認められた。

Dawson ら²⁾は PEEK の配向試料を用いて結晶構造の解析を試み、結晶系は斜方晶に属し、格子定数は、 $a = 7.75$ Å, $b = 5.86$ Å, $c = 10.0$ Å であると報告している。その後、Rueda ら³⁾は die drawing により高度に配向した PEEK 繊維を供試し、結晶系は斜方晶ではあるが、 $a = 7.75 \pm 0.01$ Å, $b = 5.89 \pm 0.01$ Å, $c = 9.883 \pm 0.05$ Å であると報告している。これら両格子定数は本質的には同等であるとみなせる。

ドラフト倍率が増大するにつれて (110) および (200) 反射は赤道線上に収束するが、非晶ハローの配向はほとんど変化していないものと推定される。したがって、ドラフト変形により結晶領域の配向は進むが、非晶領域はほとんど配向しないものと考えられる。

3.3 延伸

T_g が 144°C と極めて高いため、高温に耐える熱媒中か、あるいは加熱空気中で延伸しなければならない。

水野ら⁴⁾は、400°C で溶融紡糸した PEEK 繊維を、200°C のポリエチレングリコール中か同温度の熱板上で延伸することにより、最大 7.7 (g/d) と比較的強い繊維を得ている。また、Ali⁵⁾は 420°C で紡糸した繊維を、270°C の

Table I. Properties of as-spun PEEK fibers.

Spin-Stretch Ratio	Birefringence	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation (%)
3.0	—	0.11	2.18	159
13	0.023	0.16	2.18	223
26	0.038	0.22	2.68	150
36	0.050	0.21	2.57	134

Fig. 3 Wide angle x-ray scattering patterns of as-spun PEEK fibers, which were spin-stretched to 3 (A), 13 (B), 26 (C), and 36 times (D) in the course of melt spinning. Also is shown a pattern for the film compression-molded and quenched by cold water (E).

Fig. 4. Tensile strength (T_s), initial modulus (E), elongation at break (EI) and birefringence (Δn) plotted against draw ratio for PEEK fiber spin-stretched to 36 times in the course of melt spinning. Drawing temperature: 240°C.

熱板上で延伸し 7.8 (g/d) の引張強さを有する PEEK 繊維を得たと報告している。一方, Griffin ら⁶⁾は, PEEK フィルムの延伸は 150°C から 240°C の温度範囲でおこなうべきであると述べている。

したがって, 本研究では, T_g よりわずかに低い 140°C から 270°C の温度範囲で延伸を試みた。また, ドラフト変形と延伸との相互関係についても検討した。

まず, 4 種のドラフト繊維のうちで, 最も細い 36 倍までドラフトした試料を用いて, 延伸にともなう諸性質の変化について検討した。延伸温度は 240°C とした。

延伸倍率と引張性質の関係を図 4 に示す。ドラフト倍率の大きい試料を供試したため, 最大延伸倍率は 3.3 倍と比較的小さい値にとどまった。延伸過程においてネッキングは観察されず均一延伸機構により細化が進んだ。延伸

にともなう引張性質の変化は, 一般の結晶性高分子と全く同様であり, 引張強度, 引張弾性率は単調に増大し, 伸度は低下した。また, 引張弾性率は引張強度の約 10 倍であった。最大延伸試料の引張弾性率は 6.4 GPa (≈ 640 kg/mm²) にとどまった。おそらく, 主鎖を構成している 2 個のエーテル結合によるものと考えられる。

これら延伸繊維の WAXS 図を図 5 に示す。高倍率にドラフト試料を供試したためか, 延伸倍率 $\beta \leq 2$ の範囲では, 赤道線上に収束している (110) 反射および (200) 反射のアークの広がりほとんど変化しないが, 非晶ハローと重なっていた (111) 反射と (102) 反射とが分離しはじめる。さらに延伸が進み $\beta = 2.5$ の試料では, (110) 反射と (200) 反射は赤道線上に鋭く収束し, (111) 反射は, 子午線から測った方位角にして約 65° の位置に 4 点像となって現われる (図では鮮明ではないが (102) 反射は方位角約 30° に 4 点像を与えている)。破断直前 $\beta = 3.3$ まで延伸した繊維の WAXS 図には, 子午線上に (002) 反射がスポット状に現われ, この試料が高度に一軸配向していることを示唆している。

先にも述べたように, 最大延伸倍率が 3.3 倍にとどまったため, より高倍率に延伸する目的で, 最大延伸倍率の温度依存性について検討した。延伸温度は 140°C から 270°C の範囲で変えた。図 6 に示すように, 最大延伸倍率は延伸温度が高くなるにつれ, わずかずつ増大するが

Fig. 5. Wide angle x-ray scattering patterns of the spin-stretched and then hot-drawn (240°C) PEEK fibers: The draw ratios are $\times 1$ (as-spun) (A), $\times 1.5$ (B), $\times 2.0$ (C), $\times 2.5$ (D), and $\times 3.3$ (E).

Fig. 6. Maximum draw ratio plotted against drawing temperature for PEEK fiber which had been spin-stretched to 36 times in the spinning process.

270°Cまで昇温しても3.5倍にとどまった。

これらの最大延伸繊維の力学的性質を図7にまとめた。240°Cで延伸した試料に比べ、270°Cで延伸した繊維は引張強度および弾性率がわずかに高くなっているが、その差は10%を越えない。したがって、以下の延伸実験は240°Cでおこなうこととした。

ドラフト倍率の異なる4種のPEEK繊維を240°Cで延伸した際の最大延伸倍率を図8に、その力学的性質を図9に示す。ドラフト変形の最も小さい($\alpha=3$)試料は6.8倍まで延伸できたが、ドラフト倍率が大きくなるにつれ延伸性は小さくなり、先に述べたように、 $\alpha=36$ の試

料では3.3倍まで最大延伸倍率が低下する。この事は表1に示した複屈折がドラフト倍率とともに増大することと共に、PEEK分子鎖はドラフト過程において配向することを意味している。4種の最大延伸繊維は、ほぼ同じ引張弾性率および伸度を有していた。これに反し、引張強度は、ドラフト倍率の大きい繊維ほど強くなっている。引張強度の織度依存性については目下検討中であるが、その配向状態を検討するために、これらの試料のWAXS図をとった。結果を図10に示す。

図10に示したWAXS図から、これらの試料はほぼ同程度の配向度を有していることがわかる。

以上の延伸繊維の引張性質から、PEEKは、その主鎖内にある2個のエーテル結合のために、ポリエチレンテレフタレート繊維に比べてかなり小さい弾性率を有しており、その引張強度も約0.8 GPaとそれ程大きくない。し

かし、より適切な紡糸条件を検討し、より細い繊維を得ることができるならば、これらの力学的性質も向上するものと期待される。

3.4 力学的性質の温度依存性

PEEKはその T_g および T_m が高いことから、耐熱性に特徴をもつものと推定される。動的力学的性質の測定による温度依存性の検討を試みたが、測定温度が170°Cを

Fig. 7. Plots of the tensile properties against drawing temperature for PEEK fiber which was spin-stretched to 36 times in the spinning process and drawn at various temperatures.

Fig. 8. The effect of spin-stretch ratio on the drawability at 240°C of PEEK fibers.

Fig. 9. The effect of spin-stretch ratio on the properties of the ultimately drawn PEEK fibers: T_s denotes Tensile strength, E initial modulus, EL elongation at break, and Δn birefringence.

越えると試料繊維が収縮を起し正確な評価は不可能であった。したがって、力学的性質の温度依存性の検討は静的な方法によった。

紡糸口金温度 380°C で押出され、36 倍までドラフトした後、240°C で 2.5 倍に延伸した繊維を供試した。この延

Fig. 10. Wide angle x-ray scattering patterns of the ultimately drawn PEEK fibers: The spin-stretch ratios of as-spun fibers are 3 (A), 13 (B), 26 (C) and 36 (D).

Fig. 11. Load-extension curves at various temperatures for the PEEK fibers spin-stretched to 36 times and then hot-drawn to 2.5 times at 240°C.

伸繊維の引張強度、弾性率、および伸度は、それぞれ、0.69 GPa, 5.84 GPa, および 13.5% であった。測定温度は 100°C から 235°C とした。

図 11 に種々の温度で測定した荷重-伸長曲線をまとめた。明らかに、高温下では弾性率、強度が低下し、伸度が増加している。

伸長温度と引張特性保持率の関係を図 12 にまとめた。比較のために、ナイロン 66 繊維⁷⁾およびポリエチレンテレフタレート繊維⁷⁾の力学的性質の温度依存性をも示

Fig. 12. Temperature dependence of the relative tensile properties of PEEK fiber drawn to 2.5 times at 240°C (●): Also are shown those of Nylon 66 (◐) and Poly(ethylene terephthalate) (○) fibers (From ref. 7). E_l , E and T_s values are taken as 100 for room temperature.

した。

破断強度の温度依存性は、3種の繊維ともほぼ同程度である。伸度は、 T_g の高さを反映しており、ポリエステル、ナイロン66ともに100°Cから徐々に増大しはじめるが、PEEKは140°Cまでは全く変化せず、 T_g を越えると急激に増加する。ナイロン66の伸度の変化が少ないように見えるが、他の2種の繊維に比して、基準温度における伸度が大きいことを考慮すると当然の結果といえる。PEEKの特徴は引張弾性率の保持率にみられる。図

から明らかなように、ポリエステル、ナイロン66はともに昇温するにつれその弾性率が急激に低下する。100°Cで1/2以下となり150°Cでは約20%まで低下する。これに対し、PEEKの弾性率は150°Cでも1/2を越えており235°Cの保持率は30%を越えている。

4. 結 論

PEEKはその融点が335°Cと極めて高い。このため紡糸温度も380°Cと高温が要求されるが、熔融紡糸法によって繊維化することができる。得られたドラフト繊維は配向構造をとっており、延伸倍率は一般の合成繊維に較べて小さい。したがって、細糸を得るためには、高倍率にドラフトをしなければならない。延伸は240°C以上の高温でおこなう必要がある。延伸繊維は高度な結晶配向度を保っているが、その試料弾性率は最大7GPaであり、ポリエステル繊維に比してかなり小さい。しかし、昇温時の保持率はポリエステル糸やNylon66糸に較べて極めて優れており、200°C以上の温度でも十分実用に耐えるものと考えられる。さらに、PEEKは耐薬品性に優れていると報告されていることを考えあわせると、工業用繊維としての用途が期待できる。

付記：本研究の一部は、昭和58年11月の繊維学会秋季研究発表会(福井大学)において発表した。

文 献

- 1) T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose, and P. A. Staniland; *Polym. Reprint*, **20** (1), 191 (1979)
- 2) P. C. Dawson and D. J. Blundell; *Polymer*, **21**, 577 (1980)
- 3) R. D. Rueda, F. Ania, A. Richardson, and I. M. Ward; *Polymer Communications*, **24**, 258 (1983)
- 4) 水野正春, 藤岡幸太郎, 仲田秀夫; 日本特許公開, 昭57-191322
- 5) F. Ali; *Res. Disclosure*, April, pp 104 (1982)
- 6) B. P. Griffin and I. D. Luscombe; *Res. Disclosure*, April, pp 103 (1982)
- 7) 繊維学会編; 繊維便覧原料編, pp 198, 丸善 (1968)