一般報文

(平成元年 4 月 26 日受理)

PEEK 繊維の延伸機構 — 延伸温度・延伸倍率の効果 —

信州大学 繊維学部 大越 豊・大島 浩・松久 剛・
島海浩一郎・近田 淳雄

DRAWING MECHANISM OF PEEK FILAMENTS — EFFECTS OF DRAWING TEMPERATURE AND DRAW RATIO —

By Yutaka Ohkoshi, Hiroshi Ohshima, Tsuyoshi Matsuhisa,
Koichiro Toriumi and Atsuo Konda

(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
3-15-1 Tokita, Ueda-shi, Nagano, Japan)

ABSTRACT

Drawing mechanisms are described for poly (ether-ether-ketone) (PEEK). Unoriented amorphous PEEK filaments were drawn at -115 to 300°C , and the effects of drawing temperature and draw ratio to the crystallinity and the molecular orientation of resulting filaments were analyzed. The elongation at break increased at about -100°C and -20 – 40°C . It also showed sharp peak at T_g . Then so-called super-draw was not observed. These temperatures corresponded to the mechanical relaxation peaks. The drastic drop of elongation above T_g was caused by crystallization in drawing process. The density of drawn filaments also decreased and showed minimum at 160 to 180°C . These results indicate microvoid formation in drawing. Above 280°C , drawn filaments became unhomogenous, while homogenous filaments were obtained at 300°C by drawing previously at 145°C . Above 0°C , density of filaments increased in drawing, nevertheless the crystallization was not observed below 140°C . It was caused by enthalpy relaxation with rearrangement of chain conformation. The birefringence of drawn filaments was almost independent of drawing temperature at -74 – 150°C . When the draw ratio was up to 1.5 times, molecular orientation could be approximated by rubber elasticity and no density change was observed. On the other hand, drawing behavior could be described by pseudoaffine model and the density increased in drawing at ratios more than 2 times.

(Received April 26, 1989)

1. 緒 論

PEEK $-(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO})_n$ は溶融加工が可能なものとしては特に高い耐熱性を持ち、耐衝撃性、耐薬品性にも優れたエンジニアリングプラスチックとして知られ

ている。準結晶性であり、Rueda¹⁾, Hay²⁾, Frattini³⁾, Wakelyn^{4,5)}により結晶構造が解析され、Blundell⁶⁾によりガラス転移温度 (144°C)、結晶融解温度 (335°C)、結晶成長速度など、結晶化に関する基礎的研究がなされている。また Nguyen, Ishida⁷⁾により、PEEK およびその複合材料の合成・溶液物性・結晶化・機械的特性から環境の影響まで網羅した優れた総論が報告されている。近年 PEEK 繊維と炭素繊維との混合繊維を加圧・加熱して成形するプロセスが注目され、PEEK 繊維の必要性が高まってきているが、PEEK の加

* この報文を「PEEK 繊維の延伸条件と構造及び物性 (第 1 報), Effects of Drawing Conditions on Fiber Structures and Properties of PEEK Filaments (Part 1)」とする。

工法に関し、これまでに許ら⁸⁾による溶融紡糸繊維の作製、功刀らによるゾーン延伸・熱処理^{9,10)}、Richardsonらによるダイ延伸¹¹⁾、Leeらによる固相押出¹²⁾などの報告がなされている。

著者らは PEEK 繊維の物性制御を目的として加工条件と構造・物性との関係を解析してきた。このため PEEK の結晶構造を解析し、各結晶軸方向の屈折率、極限複屈折率、および分子鎖軸方向に対する理論弾性率を計算した¹³⁾。さらにこれらを溶融紡糸 PEEK 繊維に適用し、巻取速度、延伸、熱処理温度の影響について報告した¹⁴⁾。

本報告では溶融紡糸後の 2 次延伸に注目し、無配向非晶性の繊維を延伸した際、延伸温度が延伸性に与える影響、および延伸時の変形機構について検討したものである。そのため $-115 \sim 300^\circ\text{C}$ において破断伸度を測定するとともに、種々の倍率まで延伸した試料について分子配向と結晶性を評価するため、X 線回折強度、屈折率および密度の測定を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

用いた高分子は住友化学工業株式会社より提供された PEEK450G ベレットであり、 150°C で 3 時間以上減圧乾燥してから使用した。

400°C で溶融した高分子を直径 1 mm のノズルから吐出量 $4.25\text{g}/\text{min}$ で押し出し、急冷後 $50\text{m}/\text{min}$ (1 次延伸倍率 2.9 倍) で巻取った (図 1)。巻取った繊維の直径は

Fig. 1 Schematic diagram of the melt-spinning process for preparing unoriented amorphous PEEK filaments.

0.29mm 、密度は $1.2629\text{g}/\text{cm}^3$ である。この繊維の X 線回折写真には結晶性の反射は観測されず、複屈折も見られないことから、ほぼ無配向で完全な非晶である。

巻取繊維を $-115^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で 2 次延伸 (以後これを“延伸”と略記する) した。延伸は $-115 \sim 0^\circ\text{C}$ ではエチルアルコールと水の混合液中、 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ ではシリコンオイル中で行い、3 分間浸漬後、 $1\%/ \text{min}$ で延伸した。また延伸速度を $10\%/ \text{min}$ とした延伸も行った。室温以上では、延伸終了後ただちに室温まで急冷・固定した。延伸倍率は 1.5 倍から各温度での破断伸度の 90% までとした。さらに 145°C で破断伸度まで延伸した繊維を、より高温でもう一度延伸した試料 (以下“2 段階延伸試料”と呼ぶ) も作成した。各温度での最大延伸倍率および最大延伸試料の密度 (結晶化度) と複屈折率を表 1 に示す。

Table 1 Drawing conditions, crystallinities and molecular orientations of PEEK filaments.

Drawing Temp. ($^\circ\text{C}$)	Draw Ratio	Density (g/cm^3)	Crystallinity (%)	$\Delta n \times 10^3$
-115	1.5	1.263	0	—
-74	2.5	1.264	1	143
-40	2.6	1.264	1	115
-22	2.6	1.264	1	97
0	2.9	1.264	1	139
20	3.4	1.270	7	164
40	4.1	1.277	13	162
70	4.2	1.277	13	173
100	4.3	1.279	15	178
135	4.4	1.279	14	178
140	4.4	1.280	16	195
145	6.0	1.284	19	200
150	4.6	1.285	20	203
160	4.0	1.275	11	202
180	4.0	1.282	17	214
200	4.1	1.293	27	216
220	4.4	1.294	28	225
240	4.7	1.299	32	241
260	5.3	1.300	33	248
280	6.4	1.306	38	245
150→260	6.9	1.301	34	254
145→260	9.0	1.301	34	250
145→280	9.0	1.302	35	254
145→300	10.2	1.306	38	263
145→320	8.1	1.307	39	253

2.2 X 線回折

理学電機社製 X 線発生装置を使用し、カメラ長 30mm および 315mm で広角および小角 X 線回折写真を撮影し

た。また細かく切断することによって無配向化した試料について回折角方向の強度プロファイルを $10\sim 36^\circ$ で測定し、この範囲での結晶性回折と非晶ハローの強度比から結晶化度を計算した⁶⁾。

2.3 屈折率

Carl-Zeiss 社製干渉顕微鏡を使用し、白色の直線偏光を光源として、繊維と平行および垂直な方向の屈折率を測定した。浸漬液には屈折率の低い側からクロップ油、 α -ブロムナフタレン、ヨウ化メチレン、黄リンを適宜混合したものを使用し、Abbe の屈折計により屈折率を測定した。

2.4 密度

四塩化炭素-ノルマルヘプタン系の密度勾配管によって 25°C における密度を測定し、結晶密度を 1.382g/cm^3 、非晶密度を 1.2629g/cm^3 ^{3,13)}として結晶化度を計算した。

3. 結果と考察

3.1 延伸性

延伸速度 $1\%/ \text{sec}$ で延伸した場合の各延伸温度における破断伸びを図2に示す。まず注目されることは、 -115°C に於いても64%の伸びがあることである。さらに低温の液体窒素中 (-196°C) での延伸も試みたが、ほとんど延伸できなかった。PEEK の力学分散に関しては Sasuga と Hagiwara^{15,16)}、および Stober, Seferis, Keenan¹⁷⁾の研究が報告されている。Sasuga らによれば、PEEK の γ 分散 ($-100\sim -40^\circ\text{C}$) は3種の要素からなり、 -100°C の分散は主鎖に束縛された水分子の運動、 -80°C は主鎖の局所的分子運動、 -40°C はコンホメーション変化による分子鎖の配列がそれぞれ可能になる温度としている。破断伸びが増加し始める -100°C および -20°C 前後はそのうち第1および第3の分散に対応する。また 40°C 以上で伸び増加が鈍化するの、後

Fig. 2 Plots of maximum draw ratio against drawing temperature: ○ for unoriented amorphous PEEK filaments, ● for PEEK filaments previously drawn to 6 times at 145°C (total draw ratio).

述するように明瞭な密度増加が見られることから、分子鎖配列に伴う体積緩和の影響であろう。

ガラス転移温度以下では延伸中にネッキングが観察されるが、延伸倍率2倍以上および延伸温度 0°C 以上で作成した試料はいずれも均一である。延伸倍率1.5倍の試料では延伸温度 -20°C 以下で試料の直径にばらつきが見られ、ネッキングが終了していないことを示している。

破断伸びはガラス転移温度付近の 145°C で鋭いピークを示す。延伸性にこのような鋭いピークが現われるのは PEEK に特徴的な現象であり、ガラス転移温度と結晶化開始温度の差が小さい(後述するように 140°C で延伸した試料でも結晶化している)ことに起因する。すなわち 145°C よりも低温側では分子運動が束縛され、高温側では延伸中に結晶化する結果応力が集中し、それぞれ破断し易くなる。延伸と結晶化が同時進行する結果、延伸性は延伸速度の影響を強く受け、延伸速度 $10\%/ \text{sec}$ で延伸した場合には 145°C で9.84倍まで延伸可能である。このことより PEEK は、高速で延伸(ゾーン延伸など)した方が高配向になることが予想され、功刀ら^{9,10)}の研究によって確かめられている。

伸びは $160\sim 180^\circ\text{C}$ で極小を示した後、分子鎖の束縛が減少するのに従って再び増加し、 280°C で最大値をとる。 300°C 以上で延伸した場合、均一な延伸ができず、破断伸びは低下した。これに対し2段階延伸試料では 300°C でも安定した延伸が可能であり、通算の延伸倍率をより高くすることができた。

3.2 結晶化度

$0\sim 300^\circ\text{C}$ で最大まで延伸した試料の結晶化度を密度とX線回折強度から求め、図3に示す。延伸温度が 130°C 以下の試料ではX線回折による結晶性反射は見ら

Fig. 3 Weight fraction crystallinity of maximally drawn PEEK filaments estimated by X-ray diffraction (●) and by density (○) is plotted against drawing temperature. Drawing conditions are identical to those described in Table 1.

Fig. 4 Plots of density against draw ratio for various drawing temperatures, drawn at ○ -74°C , △ -40°C , □ -22°C , ◇ 0°C , ● 20°C , ▲ 40°C , ■ 70°C , ◐ 100°C , ◑ 135°C , ▲ 140°C , ■ 145°C , 150°C, ◐ 160°C .

れないにもかかわらず、密度は明瞭に増加する。これをよりはっきりさせるため、延伸温度 160°C 以下について延伸倍率に対する密度の変化を測定した(図4)。延伸倍率1.5倍以下および延伸温度 0°C 以下ではほとんど密度増加が観測されない。密度の増加は延伸倍率2倍から見られ、延伸倍率3倍以上で鈍化する。密度増加は延伸温度が高いほど顕著だが、結晶化が始まるガラス転移温度付近での変化は小さく、むしろ分子鎖末端がパッキング

を開始する温度とされている β' 分散($40\sim 100^{\circ}\text{C}$)¹⁵⁾付近で明瞭な差が現われる。従ってこの温度範囲では結晶化による密度増加よりも、分子鎖の配向に伴って非晶部の分子鎖パッキングが改良されることによる密度増加の寄与の方が大きい。

延伸温度 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ で密度から求めた結晶化度が急減する一方、X線から求めた結晶化度は単調に増加し続け、両者の間に大きな差が生じる。図5に見られるように延伸温度 150°C では2倍以上、 140°C では3倍以上でそれぞれ明瞭な結晶性回折が見られ、延伸中に結晶化していることを示している。特に 150°C 以上では延伸の初期から結晶化が進行する。また図6の小角X線写真において各試料に赤道方向のストリークが見られ、マイクロボイドの存在を表わしているが、特に延伸温度 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ で明瞭に強くなる。従って図3、4に見られるように延伸温度 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ でみかけ密度が小さくなるのは、結晶化の進んだ繊維を延伸することにより延伸中に多くのマイクロボイドが生成されるためであろう。

小角X線写真において赤道ストリークが減少する延伸温度 200°C 以上では、子午線方向に長周期が現れ、延伸温度が上昇するにつれて強くなっていく。延伸温度 200°C 以上ではX線回折から求めた結晶化度と密度から求めた結晶化度の差は小さく、延伸に伴うマイクロボイドの発生が少なくなっていることを示している。PEEKの結晶化速度は無配向の場合、約 230°C で最大になる¹³⁾。

Fig. 5 Wide-angle X-ray diffraction patterns of drawn PEEK filaments. Drawing temperature (140°C , 145°C , 150°C) and draw ratio ($\times 1.5$, $\times 2.0$, $\times 3.0$, $\times 4.0$) are indicated. The fiber direction is vertical in photographs.

Fig. 6 Small-angle X-ray diffraction patterns of PEEK filaments drawn maximally at each drawing conditions. Drawing conditions are identical to those described in Table 1. The fiber direction is vertical in the photographs.

これに対し分子鎖の運動性は高温ほど大きくなり、束縛点の数が減少していく。この結果200°C以上では結晶化速度の増加を分子鎖の運動性増加が上回り、延伸による変形応力の集中も起こり難くなるため、延伸性が向上し、ミクロボイドも少なくなるのであろう。

また2段延伸した試料では1度で延伸したものよりも相対的に赤道ストリークは弱く、長周期反射が強い。従

って2段階で延伸することによってより欠陥の少ない繊維を作成できる。

3.3 分子配向

延伸温度74~150°Cでの延伸倍率と複屈折率との関係を図7に示す。この延伸温度範囲はガラス転移温度を含み、140°C以上では結晶化が見られるにもかかわらず、複屈折率はほとんど延伸温度の影響を受けず、延伸倍率のみによって決定されている。そこで、ここで求められた延伸倍率と複屈折率との関係について、一般に分子鎖の束縛が少ないガラス転移温度以上で成立するとされるゴム弾性モデルと、分子鎖の各セグメントが繊維全体と相似な変形 (affine 変形) をすることを仮定したガラス転移温度以下での変形モデルの両者を適用し、それぞれの妥当性を検討した。両者の違いはゴム弾性の場合、繊維を延伸した際に分子鎖末端間ベクトルは affine 変形するがその間の分子鎖セグメントは熱力学的に安定な状態に移行できるのに対し、“affine 変形”モデルでは分子鎖が熱力学的に不安定な状態のまま束縛されている点である。

ゴム弾性を仮定した場合、延伸中の張力は $\lambda - 1/\lambda^2$ (λ は延伸倍率) に比例する。また延伸温度150°C以下

Fig. 7 Plots of birefringence against draw ratio. Every symbols representing drawing temperatures are identical to those of Fig. 4.

では体積変化は最大でも1.7%程度であり、ポアソン比はほぼ0.5とおける。従って応力光学係数が一定ならば複屈折率は $\lambda^2 - 1/\lambda$ に比例するはずである。そこでこれを横軸として各試料の複屈折率をプロットした(図8)。延伸倍率が約2倍以下では両者の関係は直線的だが、それ以上では複屈折率変化は緩やかになる。

一方、延伸中各束縛点が affine 変形すると仮定した場合、近田ら¹⁸⁾により配向因子 f_{calc} は次式で与えられることが報告されている。ここで θ は分子鎖軸と繊維軸のなす角である。

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = (1+r^2) (r - \tan^{-1} r) / r^3 \quad (1)$$

$$[\text{ただし } r = \sqrt{\lambda^3 - 1}]$$

$$f_{\text{calc}} = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (2)$$

完全配向した場合の複屈折率の値として結晶部の極限複屈折率 (0.321¹³⁾) を採用した場合、affine 変形に関する複屈折率の理論値は図9の直線で示される。複屈折率の実験値は全体的にこの理論値よりも小さいが、延伸倍率2倍以上では理論値との差は広がらない。

自由な分子鎖間滑りが許されるゴム弾性的な変形と分子鎖が完全に束縛されている affine 変形的な変形との境界は上記のように約2倍であり、密度増加が始まる延伸倍率と対応している。すなわち延伸倍率1.5~2倍以上では分子鎖の局所的運動によって分子鎖パッキングが改善される結果、自由な分子鎖運動が制限されるようになる。

Fig. 8 Plots of the birefringence vs. $\lambda^2 - 1/\lambda$. The birefringence shows rubber elasticity below 2 times of the draw ratio.

Fig. 9 Birefringence is plotted as a function of orientation function which calculated by assuming that the molecules are deformed analogously to the filaments. Solid-line denotes the theoretical value of crystal birefringence corresponding to the orientation function. The experimental values of birefringence are lower than the theoretical ones. Although the gap between them are almost constant when the draw ratio exceeds 2 times.

4. 結 論

無配向・非晶性の PEEK 繊維を $-115 \sim 300^\circ\text{C}$ で2次延伸し、延伸性(破断伸度)、結晶化度、分子配向を測定した結果、以下のことがわかった。

(1)破断伸度は延伸温度の上昇に従い、 -100°C 前後および $-20 \sim 40^\circ\text{C}$ で増加し、 145°C で鋭いピークを示す。これらの温度は PEEK 分子鎖の運動性が増す温度に対応する。またピークを示すのはガラス転移温度と結晶化開始温度が近く、特に延伸した場合にはほとんど差が無いことに起因し、この結果 PEEK にいわゆるスーパーローは観察されない。伸度は $160 \sim 180^\circ\text{C}$ で極小を示した後、増加に転じるが 280°C 以上では均一な延伸ができなくなる。しかし 145°C 前後であらかじめ延伸した繊維の場合には 300°C でも安定した延伸が可能である。

(2)延伸による結晶化が観察されるのは 140°C 以上だが、密度は 0°C 以上で顕著な増加を示す。延伸温度 140°C 以上では延伸中に生じた微結晶部に応力が集中するために

ミクロボイドが発生し、その量は160～180℃で最大になる。

(3)延伸温度－74～150℃で複屈折率は延伸温度の影響をほとんど受けず、延伸倍率のみで決定される。延伸倍率1.5～2倍以下では、密度変化は見られず、変形機構はいずれもほぼゴム弾性的とみなせるのに対し、より高い延伸倍率では密度が増加し、変形機構は affine 変形的である。

終わりにあたり、PEEK 樹脂を提供して頂いた住友化学工業株式会社に感謝致します。

付記：本研究の一部は昭和62年度繊維学会年次大会研究発表会（6月14日・東京）、および昭和63年度高分子学会年次大会研究発表会（5月27日・名古屋）にて発表した。

文 献

- 1) D. R. Rueda, F. Ania, A. Richardson, I. M. Ward, and F. J. Balta Calleja, *Polym. Commun.*, **24**, 258 (1983)
- 2) J. N. Hay, D. J. Kemmish, J. I. Langford, and A. I. M. Rae, *Polym. Commun.*, **25**, 175 (1984)
- 3) A. V. Fratini, E. M. Cross, R. B. Whitaker, and W. W. Adams, *Polymer*, **27**, 861 (1986)
- 4) N. T. Wakelyn, *Polym. Commun.*, **25**, 306 (1984)
- 5) N. T. Wakelyn, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **25**, 25 (1987)
- 6) D. J. Blundell and B. N. Osborn, *Polymer*, **24**, 953 (1983)
- 7) H. X. Nguyen and H. Ishida, *Polym. Composites*, **8**, 57 (1987)
- 8) 許 甲鎮, 北尾敏男, 木村良晴, 谷口五十二, 繊維学誌, **41**, T1 (1985)
- 9) T. Kunugi, A. Mizushima, and T. Hayakawa, *Polym. Commun.*, **27**, 175 (1986)
- 10) T. Kunugi, and T. Hayakawa, *Polym. Prepr.*, **36**, No. 9, 2997 (1987)
- 11) A. Richardson, F. Ania, D. R. Rueda, and I. M. Ward, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 355 (1985)
- 12) Y. C. Lee, J. M. Le Febvre, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 795 (1988)
- 13) 清水二郎, 鞠谷雄士, 大越 豊, 高久 明, 繊維学誌, **41**, T461 (1985)
- 14) 清水二郎, 鞠谷雄士, 大越 豊, 高久 明, 繊維学誌, **43**, T507 (1987)
- 15) T. Sasuga and M. Hagiwara, *Polymer*, **26**, 501 (1985)
- 16) T. Sasuga and M. Hagiwara, *Polymer*, **27**, 821 (1986)
- 17) E. J. Stober, J. C. Seferis, and J. D. Keenan, *Polymer*, **25**, 1845 (1984)
- 18) 近田淳雄, 藤野 澄, 我妻直夫, 繊維学誌, **23**, 20 (1967)