「エキゾチック繊維」特集

P E E K 繊維

大 越 豊

1. PEEKの結晶構造と物性

PEEK $(-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$ は1979年、ICI社によって開発された樹脂であり、耐衝撃性、靱性^{1,2)}に優れ、高温、低温^{3,4)}、温度変化、放射線⁵⁻⁷⁾、薬品⁸⁾、繰り返し応力といった使用環境に対する耐久性が高く、極限状態で長時間使用される場合にきわめて高い信頼性を示す。溶融加工が可能で炭素繊維や金属繊維との接着性に優れることから、熱可塑性の複合材料用マトリックスとして使用される。一方難点は市販プラスチック材料中、最も高価な部類に属すること。開発初期にはパージの困難さが指摘されたが、現在では高融点樹脂用のパージ剤が開発されている。

図1 PEEKを扱った研究報告・特許の数

図1にChemical Abstractデータベースに収録された研究報告中、PEEKを扱っているものの数を示す。ここ数年、使用量が増すのに従って研究報告の数が急増している。

PEEK Fiber — Manufacture and Properties of Heat-resistant Yarn

筆者紹介 YUTAKA OHKOSHI

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

信州大学繊維学部 助手, 工学博士

筆者は、高分子加工が専門で、本学会の櫻田武記念賞(平成3年度)を受賞された。著書として「新版高分子辞典」(朝倉書店、共著)がある。趣味はパラグライダー、スキー、読書。

本稿では、PEEK樹脂の特徴およびPEEK繊維の構造について紹介していただいた。

PEEKの構造・物性に関しては Nguyen, Ishida⁹⁾による優れた総説がある。PEEKは結晶性の高分子であり、結晶構造は Rueda ら¹⁰⁾, Hay ら¹¹⁾, Wakelyn¹²⁾, 清水ら¹³⁾, Fratini ら¹⁴⁾により研究されている。PEEK結晶は斜方晶系で、空間群は Pbcn。結晶構造中でエーテルとケトンの位置にはほとんど差がなく、これらを同一視した副結晶格子(サブセル)を考えた場合の各軸の長さは室温で $a \approx 0.78\text{nm}$, $b \approx 0.59\text{nm}$, $c \approx 1.00\text{nm}$, 結晶密度は $1340 \sim 1415\text{kg/m}^3$ である。結晶格子定数は結晶化温度の影響を受け¹⁵⁾, 平衡融点(395°C ¹⁶⁾)に外挿した結晶密度は 1434kg/m^3 である。また結晶の熱膨張率は、 $1.65 \times 10^{-4}\text{deg}^{-1}$ であり、主に a 軸方向に膨張する¹⁷⁾。分子鎖は c 軸方向に螺旋構造をとる。ベンゼン環が分子鎖内で自由に回転できないため、PEEK分子鎖のコンフォメーションは変化し難く¹⁸⁾、非晶中でもある程度の秩序性を保っている。従って 0K に外挿した非晶部のエントロピー ($14.0\text{kJ/kg}\cdot^\circ\text{C}$)¹⁹⁾ や融解のエントロピー変化 ($0.19\text{kJ/kg}\cdot^\circ\text{C}$)¹⁶⁾ は高分子としては最小の部類に属する。逆に結晶部には欠陥が生じ易く、辻らは刃状転移を観察している²⁰⁾。

延伸した場合の配向軸は通常 c 軸¹⁰⁾ だが、結晶成長方向は b 軸方向^{21,22)} であり、溶融延伸物およびフィルムでは b 軸配向が見られる²³⁾。 c 軸配向を仮定した場合の結晶部の理論弾性率は約 69GPa ²⁴⁾ であり、中前ら²⁵⁾ の測定結果と一致する。変形は主にエーテル、ケトン部の曲げによる。このように分子鎖がコンフォメーション変化を起こし難いが、比較の変形し易いことが耐衝撃性、タフネス、耐疲労性の高さに結びつく。また結晶部の平均屈折率は 1.728 , c 軸配向時の極限複屈折は約 0.32 である^{13,26)}。

2. 熔融紡糸

PEEK の熔融紡糸についてはいくつかの報告及び特許がある^{24, 27-34)}。PEEK 繊維は耐熱・耐薬品性のブラシ、フィルターとしての使用が考えられる他、最近では炭素繊維などと混織し、賦形した後に加圧・加熱して複合材料を成形するプロセスが注目されている^{35, 36)}。PEEK の熔融紡糸は通常の熔融紡糸と比較して紡糸温度が高く、押出温度は360~400℃に達する。この温度では放射による熱移動が伝達によるものを上回り、冷却速度が大きい。このため固化点までの距離は短く³⁷⁾、高速で巻取った場合には変形速度勾配が大きくなって紡糸線上で凝集破断による糸切れを起こす。また熔融押出時にゲルを生じ易く^{38, 39)}、これによる糸切れも問題になる。これらの点を改良するため、熔融粘度が低くゲルの発生も少ない低分子量グレード(150G)が開発された。また紡糸線を加熱することによって固化点までの距離を長くすることも効果がある^{29, 40)}。

熔融紡糸過程での繊維構造形成にはグレードの影響が大きい。低分子量グレードは熔融紡糸中にほとんど結晶化しないのに対して高分子量グレード(450G, 380G)では低い巻取速度(450G は熔融延伸倍率数十倍, 380G は100~200倍)から明瞭な配向結晶化を起こし⁴¹⁾、固化点付近で分子配向が急増する。この結果後者が280~290℃で固化するのに対して前者は230~240℃まで固化せず、固化点までの距離も長くなる。熔融延伸倍率を一定にして吐出量と巻取速度を減少させた場合、低分子量グレードでは配向緩和により分子配向が低下するが、高分子量グレードでは配向結晶化が進む効果が勝って分子配

図2 as-spun 繊維の複屈折率

向が向上する(図2)。紡糸線を保温して冷却速度を小さくした場合も同様、前者の分子配向は低下し、後者は向上する。

3. 2次延伸性と力学的性質

PEEK の延伸に関して、ダイ延伸⁴²⁾、固相押出⁴³⁾、ゾーン延伸⁴⁴⁾、および非晶・無配向繊維についての延伸^{45, 46)}が報告されている。各方法で得られた弾性率はそれぞれ最高11GPa, 6.5GPa, 12.7GPa, 12.2GPaに達する。また市販されている PEEK 繊維の弾性率は、8.6~9.8GPa, 引張強度0.73~0.82GPaである⁴⁷⁾。

非晶・無配向繊維を2次延伸した場合の破断倍率を図3に示す。破断倍率は-100℃, -40℃以上、及び140

図3 非晶・無配向 PEEK 繊維の延伸性

℃付近で増加する。これらの温度は PEEK の力学分散温度に対応し⁵⁾、それぞれの温度域で延伸機構が異なる。即ち-100℃以下では分子鎖のコンフォメーション変化が不可能なため、脆性破壊を示す。また-40℃は分子鎖の再配列が可能になる温度と言われ、この温度以上では延伸に伴って分子鎖が局所的に再配列し、パッキングが改良されるため密度が増加する。また約140℃のガラス転移温度以上では結晶化が観察される。結晶化によって束縛された非晶部の力学分散温度が約180℃に上昇するため、延伸性は低下し、延伸試料には多くのマイクロポイドが生じる。180℃以上では再び延伸性が增大する。

文 献

- 1) P. S. Pao, J. E. O'Neal, and C. J. Wolf, *Polym. Mater. Sci. Eng. Proc.*, **53**, 677 (1985)
- 2) D. P. Jones, D. C. Leach, and D. R. Moore, *Polymer*, **26**, 1385 (1985)
- 3) H. Yamaoka, K. Miyata, *J. Nucl. Mater.*, **133**, 788

- (1985)
- 4) H. Yamaoka, K. Miyata, *Adv. Cryog. Eng.*, **32**, 161 (1986)
- 5) T. Sasuga, and M. Hagiwara, *Polymer*, **26**, 501 (1985)
- 6) T. Sasuga, N. Hayakawa, K. Yoshida, and M. Hagiwara, *Polymer*, **26**, 1039 (1985)
- 7) S. Kumar, and W. W. Adams, *Polymer*, **31**, 15 (1990)
- 8) E. J. Stober, and J. C. Seferis, *Polymer*, **25**, 1845 (1984)
- 9) H. X. Nguyen, and H. Ishida, *Polym. Composites*, **8**, 57 (1987)
- 10) D. R. Rueda, F. Ania, A. Richardson, I. M. Ward, and F. J. Balta Calleja, *Polym. Commun.*, **24**, 258 (1983)
- 11) N. T. Wakelyn, *Polym. Commun.*, **25**, 306 (1984)
- 12) J. N. Hay, D. J. Kemnish, J. I. Langford, and A. I. M. Rae, *Polym. Commun.*, **25**, 175 (1984)
- 13) 清水二郎, 鞠谷雄士, 大越 豊, 高久 明, 繊維学誌, **41**, T461 (1985)
- 14) A. V. Fratini, E. M. Cross, R. B. Whitaker, and W. W. Adams, *Polymer*, **27**, 861 (1986)
- 15) N. T. Wakelyn, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **25**, 25 (1987)
- 16) D. J. Blundell, and B. N. Osborn, *Polymer*, **24**, 953 (1983)
- 17) D. J. Blundell, and J. D'Mello, *Polymer*, **32**, 304 (1991)
- 18) R. J. Abraham, and I. S. Haworth, *Polymer*, **32**, 121 (1991)
- 19) S. Z. D. Cheng, and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **24**, 1755 (1986)
- 20) M. Tsuji, H. Kawamura, A. Kawaguchi, and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **67**, 77 (1989)
- 21) A. J. Waddon, M. J. Hill, and A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **22**, 1773 (1987)
- 22) A. J. Lovinger, and D. D. Davis, *Macromol.*, **19**, 1861 (1986)
- 23) A. J. Waddon, A. Keller, and D. J. Blundell, *Polym. Bull. (Berlin)*, **19**, 297 (1988)
- 24) 清水二郎, 鞠谷雄士, 大越 豊, 高久 明, 繊維学誌, **43**, 507 (1987)
- 25) K. Nakamae, T. Nishino, Y. Shimizu, and T. Matsumoto, *Polym. J. (Tokyo)*, **19**, 451 (1987)
- 26) M. Cakmak, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **27**, 119 (1989)
- 27) B. P. GRIFFIN, *RES. DISCL.*, **202**, 73 (1981)
- 28) F. Ali, *Res. Discl.*, **216**, 104 (1982)
- 29) 水野正春, 藤岡幸太郎, 仲田秀夫(東レ株式会社), 特公昭57-191322
- 30) 許 甲鎮, 北尾敏男, 木村良晴, 谷口五十二, 繊維学誌, **41**, T1 (1985)
- 31) 黒田俊正, 柴田達也(帝人株式会社), 特公昭62-170513
- 32) 黒田俊正, 柴田達也(帝人株式会社), 特公昭62-231016
- 33) S. S. Song, J. L. White, and M. Cakmak, 繊維学誌, **45**, 243 (1989)
- 34) 谷本健一, 村瀬繁満, 松田常俊(ユニチカ株式会社), 特公平1-280018
- 35) S. R. Clemans, E. D. Western, and H. C. Handermann, *Mater. Sci. Monogr.*, **41**, Looking Ahead Mater. Processes, 429 (1987)
- 36) H. Yoon, K. Takahashi, K. Kojima, and Y. Kon., 繊維学誌, **47**, 76 (1991)
- 37) 清水二郎, 鞠谷雄士, 大越 豊, 高久 明, 繊維学会昭和61年度年次大会研究発表会講演要旨集, p. 1 (1986)
- 38) 沖田 茂, 山本善行(東レ株式会社), 特公昭62-148524
- 39) M. Day, D. Sally, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1615 (1990)
- 40) 大越 豊, 山崎貴広, 鳥海浩一郎, 近田淳雄, 成形加工 '90, p. 243 (1990)
- 41) 大越 豊, 大島 浩, 鳥海浩一郎, 近田淳雄, 繊維学会平成元年度年次大会研究発表会講演要旨集, S-252 (1989)
- 42) A. Richardson, F. Ania, D. R. Rueda, I. M. Ward, and F. J. Balta Calleja, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 355 (1985)
- 43) Y. Lee, J. M. Lefebvre, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **26**, 795 (1988)
- 44) 功刀利夫, 糸田 純, 繊維学会平成元年度年次大会講演要旨集, S-126 (1989)
- 45) 大越 豊, 大島 浩, 松久 剛, 鳥海浩一郎, 近田淳雄, 繊維学誌, **45**, 509 (1989)
- 46) 大越 豊, 大島 浩, 松久 剛, 宮本宣之, 鳥海浩一郎, 近田淳雄, 繊維学誌, **46**, 87 (1990)
- 47) 帝人株式会社製品資料

(平成3年3月15日受理)