一般報文

(平成4年1月21日受理)

ポリブチレンテレフタレート/ポリカーボネート ブレンド繊維の構造と機械的性質*

信州大学繊維学部 大越 豊・近田 淳雄・三枝 伸司・
井出 利彦・鳥海浩一郎

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY (BUTYLENE TEREPHTHALATE)/POLYCARBONATE MELT BLEND FIBERS

Yutaka Ohkoshi, Atsuo Konda, Shinji Mieda, Toshihiko Ide, and Koichiro Toriumi

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University
3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano, 386 Japan

ABSTRACT: Poly (Butylene Terephthalate) (PBT)/Polycarbonate (PC) blends prepared in a molten state were melt spun into PBT/PC blend fibers. Structure and mechanical properties of these fibers were investigated. It was revealed that the orientation induced crystallization of PBT component occurred in the spinline above a certain take-up velocity if the blend fibers contained less than 10 wt% of PC. The onset of crystallization lead to the increase in density, the appearance of crystalline reflections in the Wide-angle X-ray diffraction patterns and the abrupt increase in birefringence. The velocity above which crystallization took place increased with the increase in PC content, and if PC content was higher than 20 wt%, crystallization was not observed up to the experimentally attainable highest velocity, 3500 m/min. Birefringence of blend fibers obtained at the same take-up velocities showed minima at PC content between 60 and 80 wt%. The additivity of specific volume was observed for the blend fibers unless those were crystallized. Young's modulus increased with increasing take-up velocity, however, there was no dependence of Young's modulus on PC content. Tensile strength increased and elongation at break decreased with take-up velocity for the blend fibers of each PC content, whereas both properties for each take-up velocity showed minima with the increase in PC content.

(Received January 21, 1992)

1. 緒 言

ポリブチレンテレフタレート(以下 PBT)はポリエチレンテレフタレート(PET)と類似した性質を持つ結晶性高分子である。メチレン部分の長さが PET よりも長いためにガラス転移温度が低く、結晶化速度は速い[1]。

一方ポリビスフェノール A カーボネート(以下 PC)は長時間の熱処理[2]、もしくは溶媒の影響[3]によって部分的に結晶化することが報告されているが、本質的に

結晶化し難く、溶融紡糸した場合の結晶化は無視できる。

PBT/PC の溶融混合物はそれぞれの高分子の特徴である耐衝撃性、耐薬品性、耐熱性をバランス良く満たす材料として注目されている。我々は溶融混合物の構造、物性と PC 分率の関連を調べるため、両成分の分散形態、溶融粘度に関して報告してきた[4,5]。その結果、PBT と PC の溶融混合物は部分相溶性を示し、PC 成分によって PBT 成分の熱分解および結晶化が抑制される効果が見られ、機械的性質やガラス転移に相互作用が認められた。

清水ら[6,7]は非相溶系である PP/PS ブレンド系の溶融紡糸を行い、混合状態、配向および力学的性質に注

*この報文を「PBT/PC ブレンド物と溶融紡糸繊維の構造および物性(第3報), Structures and Properties of PBT/PC Melt Blend and Its Melt Spun Fiber (Part 3)」とする。

Fig. 1. Wide-angle X-ray diffraction patterns of melt spun PBT/PC blend filaments.

目した研究を行っている。一方、山田、鞠谷らはポリエチレンテレフタレートにイソフタレート残基を共重合[8]、もしくは結晶化核剤を添加[9]して結晶化速度を制御した場合、熔融紡糸過程における構造形成が受ける影響について研究している。またPBTを高速紡糸した際の配向結晶化挙動に関してはChenら[10,11]および藤本ら[12]によって研究されている。本研究ではPBT/PCブレンド系の熔融紡糸における分子配向、配向結晶化および得られた繊維の機械的性質に注目した。

2. 実 験

2.1 紡糸条件

PBTには帝人社製PBT(TRB-H)、PCには三菱瓦斯化学社製PC(H-3000)を使用した。前報[4,5]と同様、各重量分率で混合した樹脂を270℃の単軸押出機中で約510秒熔融混練し、直径0.5mmのノズルから吐出量1.26g/min・holeで押出して500-3500m/minで巻取った。いずれの分率でも3500m/min、もしくは3000m/minまで安定した紡糸が可能である。吐出量が比較的小さいため、1次延伸倍率は600以上に達する。

2.2 広角X線回折

理学電機社製CN-2028型X線回折装置を用いて広角X線回折写真を撮影した。光源はNiフィルターを通過させたCu-K α 線であり、出力は40kV、20mA、カメラ長30mm、露光時間は5分間とした。

2.3 複屈折率

PC分率20%以上の試料は偏光顕微鏡とベレック型コンベンセータによって複屈折率を測定した。PC分率が10%以下の試料ではレターデーションが大きく次数の判定が困難なため、干渉顕微鏡により繊維軸と平行及び垂直な方向の屈折率を測定し、それらの差から複屈折率を計算した。両測定の結果はよく一致した。光源には何れも白色光を使用した。またPCは耐薬品性に乏しく、多くの有機溶媒によって溶解もしくは膨潤するため、屈折率および密度を測定する際の浸漬液には注意が必要である。本研究では複屈折率測定用としてリン酸トリクレジルを使用した。

2.4 密 度

試料密度は浸漬液に硝酸カルシウム水溶液を使用した密度勾配管法によって25℃で測定した。試料はあらかじめ硝酸カルシウム水溶液に浸漬して充分に脱泡し、密度勾配管に投入後15時間経過した時点の位置から密度を計算した。

2.5 引張試験

東洋測器社製TENSILON UTM-IIにより各試料について引張試験を行った。実験条件は試料長20mm、引張

速度10mm/min(50%/min)とした。得られた応力-歪曲線から初期弾性率を計算した。

3. 結果及び考察

3.1 X線回折像

図1に巻取試料の広角X線回折像を示す。PBT100%の試料では巻取速度約1000m/minから結晶性の回折が観察できるようになり、巻取速度の増加に従ってしだいに明瞭になる。PBTの結晶にはブチレン残基のコンフォメーションがトランスとゴーシュに近い α 型と、ほとんどトランスからなっている β 型があり、熱処理により結晶化させた場合には α 型結晶が形成され、 α 型結晶を含む試料を伸長した場合にはブチレン部が分子鎖軸方向に伸びた β 型に可逆転移する[13-15]。本研究では紡糸線の伸長応力下で結晶成長するため、どちらの結晶が生じるか興味を持たれた。結晶性回折が見られる試料について子午線方向の回折強度プロフィールを測定したところ、いずれも回折角31.1°付近と39.5°付近に明瞭な回折ピークが現われた。これは α 型結晶の($\bar{1}$ 04)面と($\bar{1}$ 05)面に対応する[13]。一方 β 型結晶の子午線回折が現われる回折角28°付近および35°付近[15]には回折ピークは現われなかった。従って本研究で得られた結晶は全て α 型である。

PC分率5%の試料では巻取速度約1500m/min付近から、10%の試料では2000m/min付近から結晶性の回折が観察されるようになり、PBT100%試料と同様に巻取速度の増加に従って明瞭になってゆく。またPC分率20%以上では巻取速度3500m/minでも結晶性の回折は観察されない。従ってPCの混入によって紡糸線上での配向結晶化が顕著に阻害されることがわかる。ここで前報[4]より、PC分率10%以下ではガラス転移温度がPBT単独の場合とほぼ変わらないことから、紡糸線上での固化点温度および固化点位置もあまり移動しない。従って配向結晶化開始時の分子配向には大きな差がなく、PC成分の添加による配向結晶化抑制の原因は分子配向の阻害よりむしろPBT成分の結晶化速度低下に起因すると考えられる。PC分子鎖が存在するために、PBT結晶核の生成が阻害され、PBT成分の結晶化速度が抑制されるのであろう。

PC分率が20%以上の試料では非晶ハローのみが観察される。非晶ハローのピーク位置はPBT100%試料で回折角約20°、PC分率50%試料で約18°、PC100%試料で約16°とPC分率が多いほど低角度側に移動する。この回折角はPBTまたはPCの分子鎖間隔にほぼ対応している。また巻取速度の大きい試料では非晶ハローが赤道線上に集中する傾向が見られ、紡糸線張力による分子鎖配

Fig. 2. Dependence of birefringence on PC fraction for PBT/PC blend filaments obtained at various take-up velocities; ○; 500m/min, ●; 1000m/min, △; 1500m/min, ▲; 2000m/min, □; 2500m/min, ■; 3000m/min and ◇; 3500m/min.

向を反映している。写真より同一ブレンド率の試料では巻取速度が大きいほど非晶ハローの配向が大きくなる。また同一巻取速度ではPC分率60-80%で最小になる。

3.2 分子配向

図2に巻取試料の複屈折率を示す。いずれの分率でも巻取速度の増加とともに増加する。複屈折率の最大値はPBT100%で0.116, PC100%で0.049となった。PBT100%の試料では複屈折率が巻取速度の増加につれて急増するが、1000m/min以上では増加が鈍る。PCを5-20%混入することによって複屈折率は全体的に低下するが、特に比較的低い巻取速度での低下が顕著であり、また複屈折率の増加が鈍化する速度も高速側に移動する。複屈折率はPC分率20%で極小、30%で極大を示すが、巻取速度3000m/min以上では肩状になる。さらに60-80%で最小になり、90%以上で再び増加する。

PCの極限複屈折率を0.192[16]とすると、紡糸による分子配向は高々30%以下である。一方PBTについては極限複屈折率の値は報告されていないが、PETについてはGerg[17]によってまとめられたいくつかの理論計算値および外挿値があり、最近ではKunugiら[18]の0.240およびWiochowiec[19]の0.236が報告されている。芳香環部分の分極率およびその異方性は脂肪鎖部分よりも明らかに大きいため、何れの結晶型について

Fig. 3. Specific volume of PBT/PC blend filaments plotted against PC fraction. Symbols are same as those in Fig. 2.

もPBTの極限複屈折率値がPETの値を超えることはなく、PBT繊維の複屈折率がこの値の最大約50%にまで達することから、同一巻取速度ではPC100%の試料よりもPBT100%の試料の方が分子配向が大きくなる。PCが非晶のまま固化するのに対し、PBTは高度に配向した部分の分子鎖が結晶核となって配向結晶化するため、分子配向が相対的に大きくなるのであろう。

ここで上記のようにPBTとPCの極限複屈折率が大きくは変わらないため、以下巻取繊維の複屈折率を平均分子配向の尺度として考える。複屈折率に極大が現われるPC分率30%以上では、PBTに富む相からPCに富む相が分離して互いに連続した2相構造になる[4]。PCに富む相の熔融粘度はPBTに富む相よりも高いと考えられるため、PC分率20%以下の1相領域よりも固化点応力が増加する結果、複屈折率が増加するのではないだろうか。

PCに富む相のガラス転移温度は、PC分率が増加するのに従って上昇する。これに従って固化点温度が上昇し、固化点位置もノズル側に移動するため、固化点応力が増してPCに富む相の分子配向が増す。一方、PCに富む相のガラス転移温度が上昇することはPBTに富む相とのガラス転移温度差を広げることにもなる。この結果PCに富む相が固化して糸全体の変形が束縛された後もPBTに富む相は流動性を持つ様になり、外力が加わらない状態におかれたPBTに富む相の分子配向は緩和

Fig. 4. Young's modulus of PBT/PC blend filaments. Symbols are same as those in Fig. 2.

Fig. 5. Tensile strength of PBT/PC blend filaments. Symbols are same as those in Fig. 2.

Fig. 6. Elongation at break of PBT/PC blend filaments. Symbols are same as those in Fig. 2.

により減少する。この結果、ブレンド繊維の複屈折率はPC分率60%以下ではPC分率の増加に従って減少し、PCに富む相のみしかないPC分率90%以上では増加するのであろう。

以上の仮説についてより詳しく検討するためには、紡糸線上に於ける変形挙動がどのような分率依存性を示すか

についての測定が必要になる。現在、このために紡糸線での細化挙動、巻取張力、および各成分の応力負担について研究中である。

図3に密度から求めた比容積のPC分率依存性を示す。図1で配向結晶化が観察される試料では配向結晶化による比容積の減少が認められる。一方配向結晶化していない試料では比容積はPC分率の増加に従ってほぼ直線的に増加する。このことはPBTとPCを熔融ブレンドしてもそれぞれの成分の比容積、即ち分子鎖の占有体積にはあまり変化が無く、占有体積の加成性が成立することを示している。

3.3 機械的性質

巻取繊維の初期弾性率、破断強度、破断伸度をそれぞれ図4、5、6に示す。同一PC分率で比較すると、巻取速度の増加に従って初期弾性率、破断強度は増加し、破断伸度は減少する。この傾向は複屈折率の増加と対応する。

また同一巻取速度で比較した場合、初期弾性率のPC分率依存性ははっきりしない。但し、前記のように分子配向はPC分率に対して下に凸になると考えられるため、同一分子配向で比較すれば初期弾性率は上に凸のPC分率依存性を示す。これは無配向試料の場合〔4〕と同様であり、同一分子配向ならばPBTまたはPC単独の繊維よりも高弾性率化できることを示している。

同一巻取速度で比較すると、破断強度、破断伸度は下に凸のPC分率依存性を示す。図5に示したのは公称破断応力だが、この値と破断伸度から破断時の真応力が推定できる。真応力で比較した場合、同一分子配向でも下に凸のPC分率依存性を示すことから、分子配向の低下のみから強度低下を説明することはできない。このことは破断伸度の結果からも明らかであり、特に低速で巻取った試料では、PC分率70%付近で全体の分子配向と破断伸度が共に最小になる。この原因として、PBTに富む相とPCに富む相の界面部が弱いことが考えられる。付記：尚、本研究の一部は繊維学会昭和62年度年次大会研究発表会(6月15日・東京)および繊維学会昭和63年度年次大会研究発表会(6月13日・東京)にて発表した。

謝 辞

本研究に際し、実験をお手伝いいただいた土屋摂子技官に御礼申し上げます。

文 献

1. C. F. Pratt and S. Y. Hobbs, *Polymer*, **15**, 407 (1974)
2. B. Falkai and W. Rellehsman, *Makromol. Chem.*, **75**, 112 (1964)

3. A. Multer, G. Difilippo, M. Gonzalez, and M. Gasiba, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1959 (1987)
 4. 大越 豊, 近田淳雄, 三枝伸司, 青木茂人, 井出利彦, 鳥海浩一郎, 織学誌, **47**, 65 (1991)
 5. 大越 豊, 近田淳雄, 三枝伸司, 青木茂人, 鳥海浩一郎, 織学誌, **47**, 72 (1991)
 6. 清水二郎, 奥居徳昌, 山本 孝, 石井昌樹, 高久明, 織学誌, **38**, T-1 (1982)
 7. 清水二郎, 奥居徳昌, 山本 孝, 石井昌樹, 高久明, 織学誌, **38**, T-153 (1982)
 8. 山田裕憲, 鞠谷雄士, 高久 明, 清水二郎, 織学誌, **44**, 177 (1988)
 9. 鞠谷雄士, 山田裕憲, 高久 明, 清水二郎, 織学誌, **44**, 317 (1988)
 10. S. Chen and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1427 (1987)
 11. S. Chen, W. Yu, and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1477 (1987)
 12. 藤本和士, 庵原耕一, 大脇新次, 村瀬泰弘, 織学誌, **44**, 394 (1988)
 13. I. H. Hall and M. G. Pass, *Polymer*, **17**, 807 (1976)
 14. A. Palmer, S. Poulin-Danduland, and F. Brisse, *Can. J. Chem.*, **63**, 3079 (1985)
 15. R. P. Grasso, B. C. Perry, J. L. Koenig, and J. B. Lando, *Macromolecules*, **22**, 1267 (1989)
 16. M. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3263 (1986)
 17. S. K. Garg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2857 (1982)
 18. T. Kunugi, K. Shiratori, K. Uematsu, and M. Hashimoto, *Polymer*, **20**, 171 (1979)
 19. A. Wlochowicz, S. Rabiej, and J. Janicki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1335 (1983)
-