ポリエステル繊維の高性能化

伊 藤 眞 義

1. はじめに

繊維の高性能化に関する一研究分野である、高分子の塑性変形性を利用した繊維の高強度・高弾性率化の試みが、屈曲性高分子から剛直鎖を有する高分子にいたる広範な高分子物質についてなされてきた。その結果、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリパラフェニレンテレフタルアミドなど限られた高分子について、結晶のヤング率にはほぼ等しい弾性率を有する繊維が得られるようになり、その一部はすでに市販されている。しかし、多くの汎用高分子、なかでも極性を有する屈曲性高分子は、塑性変形性に劣り、これらの高分子を延伸して、理論値に近い高強度・高弾性率を有する繊維を得ることは困難とされている。ポリエチレン、ポリプロピレン超延伸物の構造解析から、結晶のヤング率に近い弾性率を有する延伸物は、分子鎖がほぼ完全に引き伸ばされ、配向し、結晶化し、かつ分子末端がランダムに分布した一相構造をとっている、と考えられている [1-3]。

ここでは、極性の半剛直鎖からなるポリエチレンテレフタレート (PET) と、ポリエチレン 2, 6 ナフタレート (PEN) について、上述の極限構造に対してどこまでアプローチ可能か、について著者が得た結果をもとに検討する。

2. 分子鎖の延伸比

塑性変形比から求めた巨視的延伸比が分子鎖の延伸比に等しい (affine変形) と仮定した場合、試料を何倍まで延伸すると分子鎖を完全に引き伸ばすことが出来るのだろうか。(1)式は、非摂動状態にある分子量 M のランダムコイル鎖を完全に引き伸ばすために必要な最低延伸倍率 (DR_{min}) を表したものである [4]。

$$DR_{min} = LK^{-1}M^{-1/2} = L_m M^{1/2} K^{-1} M_m^{-1} \quad (1)$$

ここで L は分子の長さ、 L_m と M_m は繰返し単位あたりの分子鎖長と分子量、 K は定数、である。 DR_{min} は、分子鎖の絡み合いが存在しない理想的な系についてのものであり、一本の分子鎖を完全に引き伸ばすために必要な最低延伸倍率の上限値に対応する。従って、この値は分子鎖絡み合い密度増加とともに低下する。分子鎖一本あたりの絡み合い点数が最大と考えられる溶融急冷試料について、PET を例に計算すると、絡み合い点間の分子量 (M) を 3,500 [5]、 $L_m = 10.8 \text{ \AA}$ 、 $K = 0.97 \text{ \AA}^2 \text{ mol}^{1/2}$ 、 $M_m = 192 \text{ g/mol}$ [6] として $DR_{min} = 3.4$ となる。これに対して、溶融急冷試料が示す到達最高延伸倍率 (EDR_{max}) をいくつかの分子量について実測した結果を表 1 に示す [7]。ただし、 EDR_{max} は 70℃での固相共

Table 1, Observed data of achievable draw ratio for melt-quenched PET as a function of molecular weight.

IV (dl g ⁻¹)	EDR _{max}
0.6	4.0
2.2	3.7
4.9	2.6

押出しで得られた結果である。実測の EDR_{max} は低分子量側で DR_{min} より大きく、高分子量側で小さくなっている。

分子量が十分大きいアタクチックポリスチレンを T_g 近傍で延伸した場合、巨視的延伸倍率は、中性子散乱から求めた分子鎖の延伸比と一致することが報告されている [8]。ポリエステルについて同様な研究例は見あたらないが、上述の結果は、分子鎖一本あたりの絡み合い

Development of High Performance Polyester Fibers

著者紹介 MASAYOSHI ITO

Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo

東京理科大学理学部化学科 助教授、理学博士

著者は、高分子材料物性を専門とされ、「ポリエステル繊維の高性能化に関する研究」で本年度繊維学会・学会賞を受賞されている。

本稿では、受賞の対象となった研究業績からポリエステル繊維の塑性変形挙動の特徴を、ポリエチレンの場合と比較しながら、その高強度・高弾性率化の可能性を解説頂いた。

点数が少ない試料の塑性変形が分子鎖の引き伸ばしと同時に、分子鎖間のスベリをともなって進行するため、巨視的延伸倍率が分子鎖の延伸比より大きくなる可能性があることを示唆している。

3. 延伸効率

延伸により分子鎖を引き伸ばし、配向させるためには、分子鎖に外力が作用する必要がある。その力の伝達は物理的架橋点（分子鎖間の絡み合い点と微結晶）と、内部摩擦を介して行なわれる。ポリエステルの場合、内部摩擦力の効果は小さいと考えられるので、物理的架橋点と延性および延伸効率の関係が重要となる。

3-1. 初期構造と延性および延伸効率

ポリエステルの延伸には、通常、非晶性の出発材料が用いられる。これは、ポリエステル結晶相がポリエチレンやポリプロピレンのそれに比較して非常に硬く、通常の引張り延伸による塑性変形が困難だからである。著者らは、PET および PEN 結晶相が高压下でのせん断変形（固相共押し法）により延伸可能となることを見いだした [9, 10]。押し過程で結晶相内の分子鎖間ミスマッチングや結晶サイズの低下が生じ [11]、結晶相内分子鎖間相互作用の低下が塑性変形性を増大させた、と考えられる。

初期構造は、延伸物の主として非晶構造に大きな影響を与える。すなわち、初期結晶化度の増大にともない無配向ゴーシュコンフォーマー分率の低下 [12] や、非晶鎖運動性の低下 [11] が顕著となる。このような構造のちがいは引張り特性にも反映される。図 1 [13] は、PEN 非晶体 (AM) と 40% 程度の結晶化度を有する半結晶相 (SC) を 6 倍まで固相押しする際の押し温度 (T_e) と得られた押し物のヤング率および破断強度の関係を示したものである。 T_e の上昇にともない、AM からの押し物が示す引張り特性は急激に低下するが、SC の場合、その特性は逆に上昇する。結晶相の導入により、押し過程での分子鎖間スベリや配向緩和の抑制が行なわれた結果、延伸効率が増大したものと考えられる。

一般に、市販ポリエステル無配向繊維は非晶性であり、その分子量は極限粘度で 1 dl/g 以下である。このような繊維に対して通常の引張り延伸法を適用した場合、その延伸効率は、上述の結果を考慮するとそれほどよくない、と考えられる。しかし、不完全な結晶相を含む未延伸繊維を用いることにより効率のよい延伸を行なうことが出来る。PET をアセトンやジメチルフォルムアミド (DMF) などに接触させると溶媒結晶化が進行する。この際、生じた結晶の大きさ、あるいは完全度は処理条

Fig.1. (a) Modulus vs. extrusion temperature and (b) strength vs. extrusion temperature for PEN coextrudates from both AM and SC films with IV of 0.53 dL/g.

Fig.2. Wide-angle x-ray diffraction patterns of PET samples: (A) untreated, (B) 91/9, (C) 95/9, (D) 97/3, (E) annealed.

件に依存する [14, 15]。図 2 [15] は、市販の PET 無配向繊維を DMF と水との混合物 (DMF/水, 50/50, v/v) に 3 分間浸した後水洗した試料の広角 X 線回折 (WAXD) パターンを示したものである。ただし、(E) は、未処理繊維を 200℃ で 2 時間熱処理を施した試料のパターンである。溶剤処理試料のパターンは、水含有率の低下にともない、ほぼ非晶性のパターン (A) から結晶性パターンへと変化するが、熱処理試料のパターン (E) に比較すると回折幅はかなりブロードである。溶媒結晶化で生じた結晶相は熱結晶化で生成した結晶相に比較してかなり不完全であり、かつ、結晶サイズも小さいことを意味している。このような結晶相を含む試料は室温でも引張り延伸が可能である。図 3 [15] は、図 2 の WAXD パターンを示す繊維の室温における応力-歪

Fig.3. Nominal stress vs. strain curves for PET samples: (A) untreated, (B) 91/9, (C) 97/3, (D) 95/9.

Fig.4. EDRmax vs. polymer concentration at various molecular weights for PET.

み曲線を示したものである。水含有率の高い溶剤で処理した場合、膨潤効果による延伸応力の低下が認められるが、最大歪みは未処理試料のそれとほとんど同じである。不完全な結晶相の発達により延伸応力は増大するものの、試料 (D) では、最大歪みが未処理試料に比較して30%も大きい値を示す。処理試料を室温で最大歪みまで延伸後、230℃で引張り熱延伸した試料のヤング率および破断強度は、未処理延伸繊維のそれらに比較して約20%高い値を示す [15]。これらの結果は、高圧下のせん断応力でなければ塑性変形しなかった PET 結晶相がその完全度あるいはサイズを低下させることにより通常の引張

り延伸でも塑性変形が可能となり、かつ、この相が延伸効率を高めるうえで重要な役割をはたしていることを示している。

3-2. 分子量と延伸効率

表1から推定されるように、非晶性試料の延伸において、低分子量側では延伸過程での分子鎖間スベリが生じ、また高分子量側では絡み合い密度が高すぎて塑性変形能が低下している可能性がある。従って、非晶性ポリエステル延伸において、分子鎖間のスベリを抑えて分子鎖を効率よく引き伸ばすためには、分子量に依存した絡み合い点数の制御が必要と考えられる。

ポリマー溶液中での分子鎖絡み合い点間の分子量 (M_e)_{sol}は(2)式で与えられる [16]。

$$(M_e)_{sol} = (\rho / C) M_e = M_e / \phi \quad (2)$$

ここで、 ρ はポリマーの密度、 ϕ は溶液中 (ポリマー濃度 C) のポリマー体積分率、 M_e は溶融状態における分子鎖絡み合い点間の分子量である。従って、一定の濃度を有するポリマー溶液から cast-quench 法で未延伸試料を作成すれば、絡み合い点数のコントロールされた非晶性試料を得ることが出来る。図4 [7] は、数種の分子量について、このような方法で得られたフィルムの到達延伸比 (EDR_{max}) を溶液中のポリマー濃度に対してプロットしたものである。ここで、 EDR_{max} は、70℃での固相共押出しで得られた値である。分子量増加にともない、 EDR_{max} の最大値を示す濃度は低濃度側に移動し、かつ、その最大値は増大する。また、分子量が大きいほど、 EDR_{max} は濃度変化に対して鋭敏になる。

(3)式 [17] は、ゴム弾性理論から導かれた分子鎖間の絡み合い点間が示す最大延伸比 (λ_{max}) に関するものである。

$$\lambda_{max} = (N_e / \phi)^{1/2} = \lambda_{max1} \cdot \phi^{-1/2} \quad (3)$$

ここで、 N_e は絡み合い点間に存在する分子鎖の統計的なセグメント数、 ϕ はポリマー溶液中のポリマー体積分率、 λ_{max1} は、 $\phi = 1$ における λ_{max} であり、(1)式を用いて分子量3,500について計算した値 ($DR_{min} = 3.4$) に対応する。図4中、高濃度域の結果は(3)式を用いて説明可能であるが、低濃度域では(3)式から予測される結果とは逆の傾向が認められる。低濃度域では絡み合い密度が低すぎるため、延伸応力の伝達がスムーズに行なわれず、到達延伸倍率も低くなってしまうと考えられる。従って、非晶性 PET には、延性が最大となる最適絡み合い密度が存在することになる。いくつかの分子量について、 EDR_{max} が最大値を示す溶液濃度値を(3)式に代入して λ_{max} を計算し、実測値 (EDR_{max}) と比較した結果を表2に示す。すべての分子量域において、 $EDR_{max} / \lambda_{max}$ は70%以下である。この事は、非晶 PET の塑性変形機構

Table 2. Calculated and observed data of maximum draw ratio for PET.

IV (dl ⁻¹)	C (wt%) ^a	$\lambda_{\max}$	EDR _{max}	EDR _{max} / $\lambda_{\max}$
0.6	20	7.3	5.0	68.5
2.2	10	10.3	6.4	62.1
4.9	8	11.5	7.0	60.9

^aC is the optimum polymer concentration, given in Fig. 4.

Fig.5-(a). Tensile modulus vs. EDR for PET at various molecular weights. **Fig.5-(b).** Tensile strength vs. EDR for PET at various molecular weights. **Fig.6.** Orientation factors in the crystalline (Fc) and amorphous (Fa) phases vs. intrinsic viscosity at EDR of 5 and 6 for PET.

を分子鎖の絡み合いの概念だけでは説明できないことを意味している。この原因は、延伸過程における disentanglement と配向結晶化による物理的架橋点数の変化によるもの、と考えられる。

図5 [7] は、図4で EDR_{max}の最大値を示したポリマー溶液から cast-quench 法で得たフィルムを70℃で固相共押出した試料のヤング率と破断強度を押し出し比 (EDR) の関数として表したものである。引張り特性から求めた延伸効率は、分子量増大にともない向上することがわかる。図6 [7] は、EDR一定のもと、試料の結晶相と非晶相の配向係数 (Fc および Fa) を分子量 (IV) に対してプロットしたものである。Fc は分子量に依存せず、ほぼ一定値を示すのに対し、Fa は分子量増大にともない増加する。従って、図5でみられる延伸効率のちがいは、主として、Fa の差にもとづくものと推定される。分子量増大にともない、延伸過程での disentanglement が抑制され、かつ、分子鎖の緩和時間が長くなるため配向緩和が起こりにくい、などの理由により Fa の分子量依存性が見いだされたものと考えられる。このような観点からすると、高分子量試料ほど高強度・高弾性率化に有利である、と言える。

4. 高強度・高弾性率化とその問題点

延伸繊維の引張り特性は、延伸条件、初期構造、試料形状、分子量などに依存する [18, 19]。これらのなかで、特に高分子量ポリマーの使用は二つの観点から高強

度・高弾性率化に有利、と考えられる。第一は、前述のように、分子量が大きいほど分子鎖の引き伸ばしと配向の効率がよいことであり、第二は、延伸繊維中に発達する構造の連続性が分子量とともに増大する、と考えられるからである [20]。

高分子量 PET を用いて絡み合い密度が制御された未延伸繊維を連続的に作ることが出来る [21]。この繊維を室温で約 4 倍まで延伸後、210℃で引張り延伸を行なうと、12倍程度まで延伸可能である。このような延伸繊維が示すヤング率と破断強度はそれぞれ270および17g/dである [22]。これらの値は、高強度・高弾性率材料として扱われているポリエステルタイヤコードが有する引張り特性の2倍程度に相当する。しかし、この繊維が有する構造パラメータは、結晶化度65~67%、結晶および非晶相の分子鎖配向係数は、ともに、0.90~0.92、繊維軸方向の試料ヤング率の結晶ヤング率に対する割合は35%であり、小角X線散乱パターンには180Å程度の明確な長周期像が認められる。これらの数値は繊維中で分子鎖が完全に引き伸ばされ、配向した一相構造ではないことを示している。ここで用いた PET の分子量は、超延伸に成功したポリエチレンで用いた分子量の10%程度である。もう一つの問題点として、PET の加工過程における分子量保持率が分子量増加とともに低下することである。保持率の低下は、主として、加水分解や酸分解によるものであり [22]、高温での延伸や熱処理を必要とする PET 繊維の高強度化・高弾性率化にとっては深刻な問題である。

5. おわりに

通常の分子量を有するポリエチレン延伸物が示すヤング率は、最大でも結晶弾性率の30%程度である。この比率は、超高分子量ポリエチレンを用いることにより90%近くまで高めることが出来た。PET について、高分子量といわれるものでもその分子鎖長は、現在のところ長高分子量ポリエチレンの20%程度にすぎない。しかし、そのような分子鎖長でも結晶弾性率の40%近いヤング率を有する延伸繊維が得られ、そのときの延伸倍率も、いろいろな問題があるにせよ、計算した極限值に近い [23]。このようなことを考慮すると、PET 延伸物の構造を理想的な一相構造にし、結晶弾性率に近いヤング率を有する繊維を得るための要因は、まず均一な化学構造を有する超高分子量ポリエステルを合成すること、にあるのではないかと考えられる。

文 献

1. T. Kanamoto and R. S. Porter, "Integration of Fun-

- damental Polymer Science and Technology-3", Eds., by P. J. Lemstra and L. A. Kleintjens, p168, Elsevier Applied Science, London (1989).
2. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, and M. Takeda, *Polymer J.*, **16**, 75 (1984).
3. M. Matsuo, C. Sawatari, and T. Nakano, *Polymer J.*, **18**, 759 (1986).
4. T. Kanamoto and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **21**, 1005 (1983).
5. S. M. Aharoni, *Makromol. Chem.*, **179**, 1867 (1978).
6. J. Brandrup and E. H. Immergat, "Polymer Handbook" V-71, John Wiley & Sons, New York (1975).
7. B. Huang, M. Ito, and T. Kanamoto, *Polymer*, **35**, 1210 (1994).
8. G. Hadziioannou, L. H. Wang, R. S. Stein, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **15**, 880 (1982).
9. M. Ito, J. R. C. Pereira, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 61 (1982).
10. M. Ito, K. Honda, and T. Kanamoto, *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **34**, 213 (1991).
11. M. Ito, T. Kanamoto, K. Tanaka, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 59 (1985).
12. M. Ito, J. R. C. Pereira, S. L. Hsu, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 389 (1983).
13. M. Ito, K. Honda, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1013 (1992).
14. M. Ito, H. Miya, M. Watanabe, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 543 (1990).
15. M. Ito, H. Hosoi, and T. Kanamoto, *Polymer*, **33**, 2575 (1992).
16. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 4 (1974).
17. P. Smith, P. J. Lemstra, and H. C. Booij, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **19**, 877 (1981).
18. M. Ito, T. Kanamoto, and K. Tanaka, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **25**, 2127 (1987).
19. M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *Polymer*, **31**, 59 (1990).
20. Y. Termonia, O. Meakin, and P. Smith, *Macromolecules*, **18**, 2248 (1985).
21. M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1257 (1990).
22. 伊藤真義, 若山恵英, 金元哲夫, 繊維学会誌, **48**, 569 (1992).
23. B. Huang, M. Ito and T. Kanamoto, *Polymer*, **35**, 1329 (1994).

(平成6年9月7日受理)