一般報文

(平成 5 年 12 月 7 日受理)

ポリフェニレンスルフィド繊維の延伸機構

信州大学繊維学部 大越 豊・近田 淳雄・高橋 秀吏・清水 義雄

Drawing Mechanism of Poly (phenylene sulfide) Fibers

Yutaka Ohkoshi, Atsuo Konda, Hidesato Takahashi, and Yoshio Shimizu

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

3-15-1 Tokida, Ueda-shi, Nagano, 386 Japan

Abstract : Molecular orientation mechanism in fiber drawing process was discussed with the measurement results of birefringence and thermal shrinkage for unoriented amorphous poly (phenylene sulfide) (PPS) fiber. The drawing conditions were as follows : drawing temperature 90-110 °C, drawing rate 0.005-0.040 /s, draw ratio 1-4. Drawability of PPS fiber showed a sharp increase above 90 °C, and also showed 'super-draw' phenomenon at 110 °C. Strain induced crystallites which can be observed with X-ray diffraction were formed in the samples whose birefringence exceeded about 0.10, while the samples whose birefringence were within 0.06 to 0.10 contained oriented crystalline embryo because they indicated self-elongation and orientation increase in the thermal shrinkage process. The apparent relaxation times estimated with assuming upper-convected Maxwell model showed temperature dependence whose activation energy corresponded 50 to 80 kJ/mol, and also showed obvious draw rate dependence and draw ratio dependence. Mechanical properties of drawn fibers at room temperature showed good relationships with the birefringences.

(Received December 7, 1993)

1. 緒 言

Poly (thio-1,4-phenylene)は通常ポリフェニレンスルフィド(以下 PPS)と呼ばれ, 実験室的には19世紀末に開発されている[1]が, 近年になって開発された直鎖状 PPS によって実用的な繊維[2-5]およびフィルム[6,7]の作成が可能になった。高分子の流動を記述する構成方程式として種々のものが提案され[8], 熔融紡糸をはじめとする伸長流動に適用されてきている[9-11]。田中ら[3]は PPS の熔融紡糸に Bogue-White モデル[12]を適用して解析し, 固化時間が短いためであろうが, 熔融紡糸線での伸長流動が単一緩和時間で表現できるとしている。

本研究では PPS の 2 次延伸条件を変え, 延伸繊維の複屈折度, 収縮率, および機械的性質を測定した。応力緩和に単一緩和時間の upper-convected Maxwell [13,14] モデルを適用することで複屈折度と熱収縮度から見かけの緩和時間を算出し, PPS の延伸機構について考察した。また延伸繊維の機械的性質と構造との対応について

検討した。

2. 理 論

延伸系の分子配向は, 延伸によって加わる弾性歪と粘性流動による配向緩和によって記述される。実際の応力緩和挙動は一般に延伸倍率に依存し, 単一緩和時間でもないが, ここでは単一緩和時間(τ)の upper-convected Maxwell モデルを仮定した。上記モデルを延伸速度(C)一定の等温均一 1 軸延伸に適用すると, 微分方程式 1 が得られる。

$$\begin{cases} \partial w / \partial \alpha = 2(1+w)/\alpha - w/\tau C \\ \partial r / \partial \alpha = -(1+r)/\alpha - r/\tau C \end{cases} \quad (1)$$

ここで w , r はそれぞれ, 繊維軸方向および繊維半径方向に働く法線応力を弾性要素の弾性率 G で割った値, α は延伸倍率である。

繊維の複屈折度は応力に比例し, 式 2 で与えられる。

$$\Delta n = pGs = ATs \quad \text{ただし} \quad s = w - r \quad (2)$$

ここで p は応力光学係数。弾性要素としてゴム弾性を想

定すると、 G が nkT に比例するため、 A は物理架橋点密度 n に比例し、 n が一定なら温度に依存しない。

延伸後に残留する伸長歪を延伸倍率に換算したものを実効延伸倍率 α_e と呼び、熱収縮測定により式 5 で定義した。ゴム弾性の弾性要素を想定すると、 α_e と s の間には式 3 が成立する。緩和時間無限大では α_e は α に等しい。

$$s = \alpha_e^{-2} - \alpha_e^{-1} \quad (3)$$

3. 実験

3.1 試料

120℃で12時間、160℃で2時間減圧乾燥したPPSベレット(Philips社製GR02, 現東レPPSE-2080)を300℃で熔融後、直径0.5mmのノズルから吐出量22mg/sで押し出し、ノズル下2mまで自由落下させて繊維化した。この繊維のX線回折写真に結晶性の反射が観察されず、熱を加えても収縮せず、複屈折も見られないことから、ほぼ完全な非晶・無配向繊維と見なせる。この繊維を20-130℃のシリコンオイル中、延伸速度0.5-4%/sで所定倍率まで延伸した。

3.2 複屈折度測定

オリンパス光学社製BH2型偏光顕微鏡とベレック型コンペンセータを使用し常法により測定した。浸液には

リン酸トリクレジルを用いた。またレターデーションの大きな試料では繊維を斜めに切断して断面に於ける縞の数を計数することで測定の信頼性を確保した。

3.3 X線回折

理学電機社製X線回折装置を用いて広角X線回折写真撮影するとともに、赤道方向の回折強度プロフィールを測定した。光源はNiフィルターを通過させた

Fig. 1 Draw ratio at break point for unoriented amorphous PPS (○), PET (△), and PEEK (□) fibers plotted against drawing temperature.

Table 1 Birefringences.

Draw rate · s	Drawing temp. /℃	$\Delta n \times 10^3$					
		$\alpha = 1.2$	$\alpha = 1.5$	$\alpha = 1.7$	$\alpha = 2.0$	$\alpha = 3.0$	$\alpha = 4.0$
0.005	90	8.25	23.8	30.6	40.6	77.1	121
0.005	95	6.93	18.1	24.2			
0.005	100	5.23	12.1	15.3	17.1	19.5	23.8
0.005	105	3.11	3.86	4.27			
0.005	110	1.38	1.67	2.13	2.42	2.56	2.88
0.010	90	13.1	29.0	38.9	53.8	94.8	150
0.010	95	12.4	19.4	26.1			
0.010	100	5.29	16.6	18.1	25.2	31.3	38.0
0.010	105	3.04	3.54	5.02			
0.010	110	2.04	3.11	3.38	4.17	4.98	5.47
0.020	90	25.2	39.1	62.5	74.0	116	174
0.020	95	13.5	25.4	36.7			
0.020	100	10.9	23.3	25.1	29.5	35.7	42.1
0.020	105	5.13	7.47	9.32			
0.020	110	2.37	4.29	5.11	5.47	5.66	5.69
0.040	90	27.7	58.7	86.4	98.5	146	189
0.040	95	15.8	30.6	41.8			
0.040	100	11.8	26.4	29.0	39.3	44.9	52.9
0.040	105	5.20	9.40	11.1			
0.040	110	2.82	5.03	6.14	6.29	7.67	8.12

Fig. 2 WAXD patterns of drawn PPS fiber. Fiber axes are vertical.

Cu-K α 線, 出力は40 kV, 20 mAである。

3.4 引張試験

東洋測機社製 TENSILON UTM-II により, 試長25 mm, 引張速度1.3 %/sで行った。試験雰囲気は20 °C, 65% RHである。

3.5 熱収縮

IRK 式精密循環攪拌高温器中で, 昇温しながら初期長 l_0 の試料を自由収縮させ, 繊維長 l の変化を測定した。回復率 (R) は収縮率を延伸倍率で規格化したものであり, 式4で与えられる。また配向緩和で散逸しなかった伸長歪は分子配向の形で貯蔵される。この歪が熱収縮時にすべて解放されると仮定すると, 実効延伸倍率 (α_e) は式5で計算できる。ここで R_m は90, 100, 110 °Cの各温度で繊維を収縮させた場合の回復率の最大値を使用した。

$$R = (1 - l/l_0) \alpha / (\alpha - 1) \quad (4)$$

$$\alpha_e = \alpha / \{ \alpha - (\alpha - 1) R_m \} \quad (5)$$

4. 結果と考察

4.1 延伸性

毎秒1 %で延伸した際の破断延伸倍率の延伸温度依存性を図1に示す。PPSの延伸性は90 °C以上で急増し, 110 °C付近でスーパードローと呼ばれる流動状態になる。また120 °C以上では延伸初期で結晶化するために延伸性が低下する。PPSのガラス転移温度はPETとPEEKの中間に位置し, 延伸挙動も両者の中間的な位置を占めるが, スーパードローを起こす点はPETと共通している。本研究で扱った90-110 °Cは温度上昇につれて延伸性が急増する温度域である。

4.2 延伸繊維の構造

延伸繊維の複屈折度を表1に示す。複屈折度は延伸温度が高いほど小さく, 特に100-110 °Cで急減する。またいずれの延伸温度でも延伸速度が速いほど増加することから, 分子配向緩和の効果がみられる。

図2に延伸温度90 °Cで延伸した試料の広角X線回折写真を示す。延伸速度1 %/s場合, 延伸倍率3倍でわずかに, 4倍でははっきりした結晶性回折が認められる。延伸速度が速くなるにつれ, 結晶性の回折がより明瞭になる。また延伸温度100 °C以上ではいずれも非晶ハローのみが観察された。複屈折度との比較より, 延伸PPS繊維はほぼ0.1以上の複屈折度で配向結晶化する。

4.3 熱収縮挙動

延伸速度1 %/s, 90 °Cで延伸した繊維を加熱した際の回復率変化を図3に, また収縮後の複屈折度を図4に示す。延伸倍率1.5倍の試料では, 延伸時に加えた歪の90%以上の収縮が観測される。延伸倍率が大きくなるに

Fig. 3 Thermal recovery defined by formula 4 plotted against treatment temperature. Draw ratios: 1.5 (○); 2.0 (△); 3.0 (□); 4.0 (◇). Drawing temperatures and drawing rates are 90 °C and 0.01, respectively.

Fig. 4 Birefringence changes with treatment temperature. All marks and drawing conditions are equal to those of Fig.3.

つれて到達回復率は低下する。また延伸倍率3倍以上では, 一旦収縮後に長さが伸びるいわゆる自発伸長が観察され, 複屈折度も一旦減少後増加する。これは延伸時に形成された配向微結晶核が, 熱収縮時に成長するためである。自発伸長を起こす試料の複屈折度はほぼ0.06以上に相当する。また延伸倍率4倍では収縮以前に既に配向結晶化しているため, 収縮が阻害され, 最大回復率が低下する。

4.4 延伸機構

各試料の実効延伸倍率を式3に代入することで求めた

Table 2 Apparent Relaxation Times Estimated by Birefringence (τ_b) and Thermal Shrinkage (τ_s)

Draw rate · s	Drawing temp. /℃	$\overline{\tau}_b / s$	$\overline{\tau}_s / s$	τ_s / s					
				$\alpha = 1.2$	$\alpha = 1.5$	$\alpha = 1.7$	$\alpha = 2.0$	$\alpha = 3.0$	$\alpha = 4.0$
0.005	90	319	439	125	412	432	447	574	227
0.005	95			69	264	305			
0.005	100	148	244	45	209	134	320	390	353
0.005	105			23	27	37			
0.005	110	93	32	8	16	33	59	44	56
0.010	90	186	231	202	251	269	223	481	77
0.010	95			35	150	152			
0.010	100	125	120	23	105	70	153	162	199
0.010	105			13	15	20			
0.010	110	50	16	5	14	17	21	20	21
0.020	90	55	180	101	125	135	207	72	35
0.020	95			31	103	76			
0.020	100	29	89	23	66	71	101	108	88
0.020	105			17	10	12			
0.020	110	26	11	5	8	9	16	20	27
0.040	90	25	73	50	79	67	76	22	21
0.040	95			11	52	54			
0.040	100	23	62	11	52	38	76	57	46
0.040	105			9	9	12			
0.040	110	12	8	3	7	9	8	10	13

Fig. 5 Birefringence profiles plotted against draw ratios. Drawing rates : 0.005 (a) ; 0.01 (b) ; 0.02 (c) ; 0.04 (d). Drawing temperatures : 90 °C (Δ) ; 100 °C ($\square$) ; 110 °C ($\circ$).

緩和時間を表2に示す。見かけの緩和時間には延伸倍率依存性が認められ、何れも自発伸長を起こし始める付近で最大になる。見かけの緩和時間が増加するのは、単一緩和でないこと、緩和時間に延伸倍率依存性があることが考えられる。また高延伸倍率で低下する原因は、配向結晶化を起こすことによって収縮が妨げられ、図4に見られるように延伸時に蓄えられた歪が収縮後も残留するためである。

式1を数値的に解き式2に代入することによって複屈折度が推定できる。各延伸条件(延伸温度、延伸速度)について、延伸倍率1.2-2.0試料の複屈折度と一致するように τ と A の最適値を求めた。計算値と実測値を図5に示す。図より fittingに使用した範囲では実測値と計算値は良く一致しているが、延伸倍率4倍ではいずれも実測値が計算値を上回る。この挙動は延伸粘度の非線形性を示すものであり[10,11]、実測値と計算値の比に相

当する非線形パラメータは図よりほぼ延伸倍率の関数として表せる。非線形性の原因としては延伸中の配向微結晶核形成などが考えられる。

A を延伸温度の逆数に対してプロットしたのが図6である。また τ の値は表2に示してある。 A は100℃以下で活性化エネルギー 50-100 kJ/mol, 以上で 150-200 kJ/mol に相当する温度依存性を示す。これに対し τ の温度依存性はほぼ直線的で活性化エネルギー 40-70 kJ/mol に相当する。これらの値はフェニレンの回転に関するスピン格子緩和時間の活性化エネルギー 11.8 kJ/mol[15]よりもはるかに大きく、分子配向緩和が局所的な分子運動では説明できないことを表す。また τ , A いずれも延伸速度依存性が認められ、特に τ で顕著であ

Fig. 6 Dependence of ' A ' defined by formula 2 on drawing temperature. Drawing rates : 0.005 (○); 0.01 (△); 0.02 (□); 0.04 (◇).

Fig. 7 Mechanical properties of drawn PPS fibers. Young's modulus (a), tensile strength (b), yield stress (c), and elongation at break point (d) are plotted against birefringence of the fibers. Drawing rates : 0.005 (○, ●); 0.01 (△, ▲); 0.02 (□, ■); 0.04 (◇, ◆). Drawing temperatures are 90 °C for open symbols and 100 °C for closed symbols.

る。 τ の延伸速度依存性を現象論的に説明するには、伸長粘度に負の伸長速度依存性が正の延伸倍率依存性、もしくは物理架橋数 n に正の伸長速度依存性を想定する必要がある。何れの寄与も存在し得るが、本実験の結果から寄与の割合を求めることは困難である。

延伸温度90, 100℃では熱収縮から求めた見かけ緩和時間が複屈折度から求めたものよりも大きい、110℃では逆転する。この差の原因は複屈折度が個々のセグメントの配向を反映するのにに対し、熱収縮では物理架橋間の平均配向を反映することに帰せられる。すなわち複屈折度は比較的少数の物理架橋が破壊することで緩和し、短い緩和時間を示すのに対し、熱収縮で観察される配向が緩和するためには物理架橋数が分子鎖あたり数個程度まで小さくなるが必要とされるため長い緩和時間を示す。延伸温度110℃はいわゆるスーパードロー状態であり、延伸時に存在した物理架橋数が少ないため差が生じにくいと考えられるが、逆転した原因は不明である。

4.5 延伸繊維の機械的性質

図7に延伸繊維の機械的性質をまとめて示す。何れの性質も延伸条件によらず複屈折度と良い相関がある。延伸繊維が非晶もしくは低結晶化度のために結晶の寄与が小さいためであろう。また実効延伸倍率との間にはこのような良好な相関は見られない。このことは、室温での機械的性質が分子鎖全体の配向よりも分子鎖セグメントの配向によって支配されていることを示す。

謝 辞

本研究に際し、実験をお手伝いいただいた土屋祺子技官に御礼申し上げます。尚、本研究の一部は平成3年度繊維学会秋季研究発表会(平成3年10月・京都)で発表したものです。

文 献

1. P. Grenvresse, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **17**, 599 (1897).
 2. 江尻慶一, 山本正秀, 畠山立子, *織学誌*, **45**, 55 (1989).
 3. 田中克史, 羽田 司, 小山清人, *織学誌*, **46**, 174 (1990).
 4. 小形信男, 吉村富巳雄, 柳川昭明, 荻原 隆, 吉田幸吉, *織学誌*, **47**, 11 (1991).
 5. 鞠谷雄士, 若山恵一, 佐藤正史, 高久 明, *織学誌*, **48**, 549 (1992).
 6. H. J. Kang and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1228 (1990).
 7. 松田竜明, 近田淳雄, 清水義雄, 大越 豊, *織学誌*, (本月号)
 8. 船津和守監修, 「高分子・複合材料の成形加工」, 信山社, 1992.
 9. 加瀬 晋, *織学誌*, **48**, 511 (1992).
 10. 田中克史, 小山清人, 長原直司, 太田 隆, 篠原正之, *織学誌*, **48**, 521 (1992).
 11. K. Koyama and O. Ishizuka, *Polym. Process. Eng.*, **1**, 55 (1983).
 12. M. Matsui and D. C. Bogue, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 735 (1976).
 13. R. J. Fisher and M. M. Denn, *AIChE J.*, **23**, 23 (1977).
 14. G. Marrucci, *Trans. Soc. Rheol.*, **16 : 2**, 321 (1972).
 15. S. Schlick and B. R. McGarvey, *Polym. Commun.*, **25**, 369 (1984).
-