

## ポリカプロラクトン、でんぶん系生分解性樹脂の熔融紡糸

加工技術部 西村美郎、丹羽隆治、松原 晃

## 1. はじめに

廃棄プラスチックによる環境汚染が、地球全体の問題となっておりその処理及び再生利用問題が関係業界の課題となっている。最近、企業や大学等で微生物により分解されて最終的に炭酸ガスと水になる生分解性のプラスチック<sup>1)</sup>が開発されており、このプラスチックを繊維化する研究<sup>2)3)</sup>や特許<sup>4)5)</sup>が一部発表されている。しかし紡糸の条件や繊維の性能についての詳細な報告はほとんどない。

ここでは、2種類の市販の生分解性樹脂を使用してモノフィラメントを熔融紡糸し、紡糸条件や糸の物性などについて検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 材 料

ポリカプロラクトン(以下、PCLと略す)として、ユニオンカーバイト(株)製のトーンP-787を使用した。平均分子量8万、比重1.148-1.500g/cc、融点60-62℃の樹脂である。

でんぶん系の樹脂として、ノバモント(株)製のマタービーZF03Uを使用した。この樹脂は、でんぶん/変性ポリビニルアルコール/ポリカプロラクトンをポリマーアロイさせた樹脂である<sup>6)</sup>。樹脂は日本合成化学(株)より提供を受けた。

## 2.2 熱 分 析

DSC、TG-DTA(理学電機(株)製TAS-100)を使用して、樹脂および糸の融点、熱分解開始温度を昇温速度10℃/minで測定した。熱分解開始温度は、空気雰囲気中で1%重量減少温度とした。

## 2.3 熔融流動特性

キャピラリーレオメータ(東洋精機(株)製キャピログラフ1C型)を使用し、樹脂の熔融粘度、せ

ん断応力を測定した。ノズルの直径は1mm、押出量は0.7cc/分である。

## 2.4 熔融紡糸試験

熔融紡糸は、中部化学機械製作所(株)製の熔融紡糸装置TN-35を使用した。装置はシリンダー径35mm、L/D=28、スクリューはフルフライトタイプの単軸押出機と、2mの熱水延伸槽、3.5mの熱風延伸槽からなっている。図1にこの装置の概略図を示す。

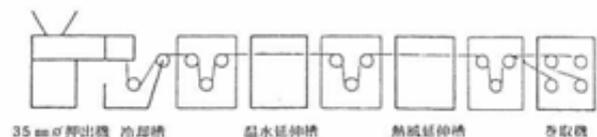


図1 熔融紡糸装置の概略図

## 2.5 X線回折

X線回折装置(島津製作所(株)製)を使用し、糸を平行に引き揃えて平板状にして測定試料とし、管電圧40kV、電流30mA、で測定した。

## 2.6 耐 候 性

屋外暴露試験は試料を木枠に定長状態で固定し、当所屋上の南側テラスに取付け、1~9カ月間(平成7年3月~平成8年1月まで)放置して、強度保持率を測定した。

## 2.7 生分解性

モノフィラメントの生分解挙動は、当所裏庭の土壤中に深さ約10cmのところに試料を埋め、所定期間後の糸の強度、伸度、重量変化、表面観察を行い、評価した。生分解に伴う表面形態の変化は、走査型電子顕微鏡を使用して観察した。重量変化の測定は、丸編み試料とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 紡糸温度の決定

DSC、TG-DTAを使用して樹脂の融解のピークと1%重量減少温度を測定し、融点と熱分解開始温度を求めた結果を表1に示す。

表1 樹脂の熱特性

樹脂	融点(°C)	熱分解開始温度(°C)
PCL	57	280
でんぶん	132	153

紡糸温度は、一般に融点から熱分解開始温度までの範囲で行うが、樹脂の熔融粘度が紡糸性や糸の品質に大きな影響をおよぼす。表2はキャピラリーレオメータを使用して熔融温度と、熔融粘度、せん断応力の関係を示している。比較のために、ポリエチレンの良好な紡糸温度での熔融特性も併記した。熔融温度が低くなると、熔融粘度、せん断応力とも高くなる。熱分解を防止するには、紡糸温度は低いほうがよいが、低すぎるとせん断応力が上昇し、メルトフラクチャーと呼ばれる、糸の表面にざらつきを生じる。この現象は、樹脂の押出量が増加するとさらに起こりやすくなる<sup>7)</sup>。以上のことやポリエチレンの熔融特性とを考慮して、PCLでは180~200°C、でんぶん系樹脂では150°Cが適する紡糸温度であると考えられる。

#### 3.2 熔融紡糸試験と延伸試験

PCLとでんぶん系樹脂の熔融紡糸および延伸試験の条件を表3に示す。ノズルの選択は、糸の太さによって決まるが、熱分解しやすい樹脂は、滞留時間を短くするために穴の数を多くしたり、直径を大きくする。生分解性樹脂は一般に熱分解しやすいので、直径がやや大きめのノズルを使用した。

表2 樹脂の熔融粘度とせん断応力

樹脂	熔融温度 °C	熔融粘度 poise	せん断応力 dyne/cm <sup>2</sup>
PCL	120	$2.4 \times 10^4$	$2.9 \times 10^6$
	160	$1.5 \times 10^4$	$1.9 \times 10^6$
	180	$1.1 \times 10^4$	$1.3 \times 10^6$
	200	$7.1 \times 10^3$	$8.7 \times 10^5$
でんぶん	130	$1.6 \times 10^4$	$2.0 \times 10^6$
	140	$1.4 \times 10^4$	$1.8 \times 10^6$
	150	$1.1 \times 10^4$	$1.4 \times 10^6$
	160	$9.1 \times 10^3$	$1.1 \times 10^6$
PE	260	$1.2 \times 10^4$	$1.5 \times 10^6$

表3 紡糸条件

樹脂	PCL	でんぶん
紡糸温度		
供給部	65 °C	120 °C
圧縮部	180 °C	140 °C
計量部	195 °C	150 °C
口金部	195 °C	145 °C
ノズル 直径	1.2 mm	1.8 mm
L/D	2.5	1.5
ホール数	8	4
冷却温度	30°C	30°C
延伸倍率	6.5 ~ 8.5	7.0 ~ 9.0
延伸温度		
一段目	室温20~30°C	温水50°C
二段目	熱風70°C	熱風70°C
デニール	400 ~ 1200 d	600 ~ 1000 d

## (1) PCL

樹脂の熱安定性がよく、紡糸温度も低いため、押出機の中で熱分解や加水分解は起こらず、溶解紡糸は比較的良好であった。樹脂はあらかじめ乾燥しておかなくても紡糸可能であった。

延伸試験は、一般にポリオレフィンの紡糸で行われている温水による延伸を温度40~55℃(融点以下)で行ったところ、糸が溶解するような状態で切れた。融点以下の温度でも未延伸糸が軟化しはじめ、延伸時の張力に耐えられず糸切れしたものと思われる。そのため、1段目の延伸は室温で行うことにし、延伸倍率は6.5倍まで可能であった。2段目は熱風70℃で、総延伸倍率8.5倍まで延伸可能であった。

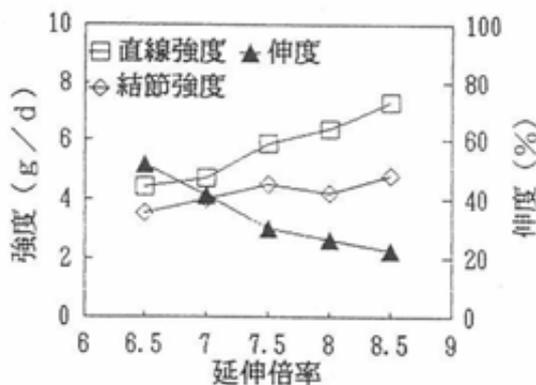


図2 PCL糸の強伸度と延伸倍率の関係

図2に延伸倍率の異なるモノフィラメントの強伸度の結果を示す。延伸倍率の増加とともに、強度は増加し、伸度は低下する。強度は8.0倍延伸で直線強度6 g/d以上、結節強度4 g/dが得られ、実用には十分な強力な糸が得られた。

大川ら<sup>8)</sup>は35℃の温水を用い、7.5倍延伸したところ10 g/d以上の強度のPCLモノフィラメントが得られたと報告している。また望月ら<sup>4)</sup>は9.0倍延伸で6 g/d以上の直線強度が得られたと報告している。

PCLは高い強度を持つ生分解性繊維であるといえるが、耐熱性(融点60℃)に問題がある。融点の向上の方法として、鈴木ら<sup>9)</sup>は、他の生分解性ポリマーとブレンドして延伸することによって、

融点が約20℃上昇したと報告している。今後は耐熱性が低いという欠点を改良する必要がある。

図3に各延伸倍率のPCL糸のDSC曲線を示す。延伸倍率の増加とともに融解のピークは高温側にシフトする。また図4に延伸倍率と融点、融解のピークの面積(融解エネルギー)の関係を示す。延伸倍率の増加とともに融点、融解エネルギーは増加する。このことから、延伸によって分子の配向結晶化が進んでいることがわかる。

図5に未延伸糸、各延伸倍率のPCL糸の広角X線回折写真を示す。延伸倍率の増加とともに結晶性回折は赤道線上に収束し、強くなる。これは糸の結晶配向が増加していることがわかる。以上のことから、延伸によってモノフィラメントの配向度、結晶化度が増加しており、これらが強度に寄与しているものと考えられる。

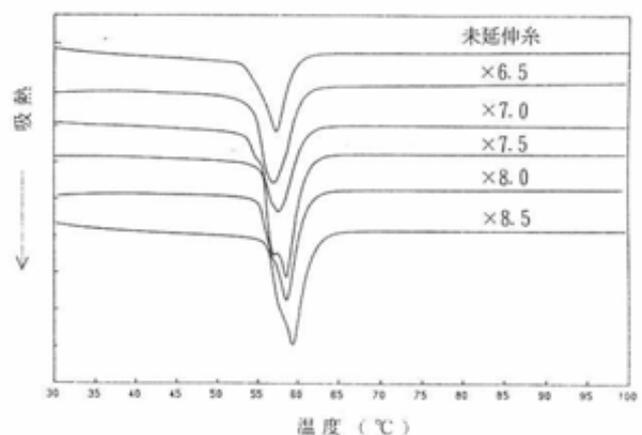


図3 PCLのDSC曲線

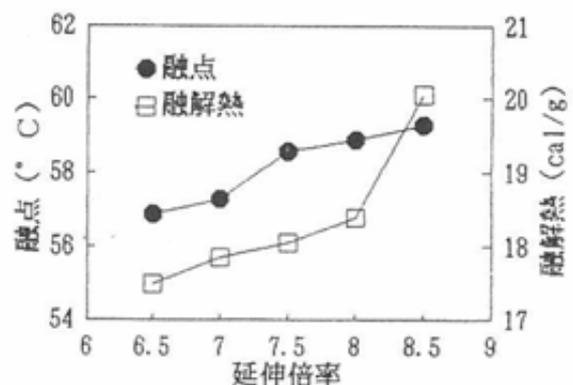


図4 延伸倍率と融点、融解エネルギーの関係

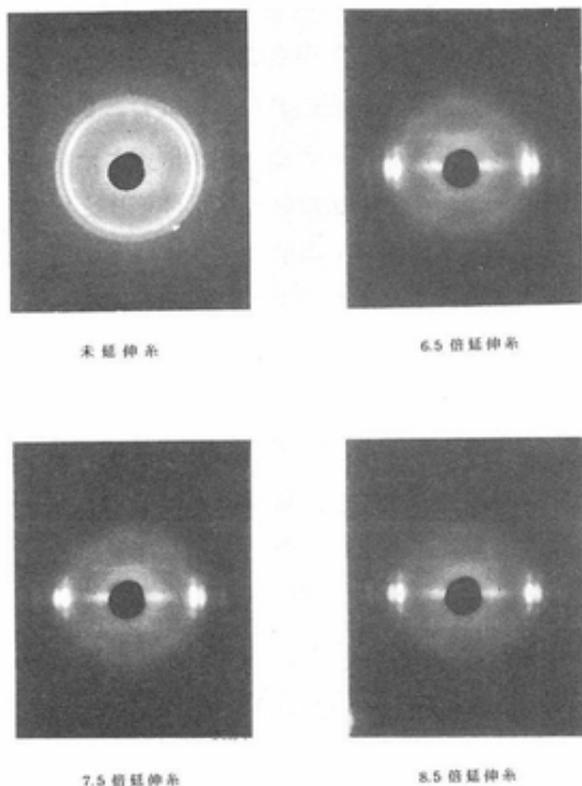


図5 PCLモノフィラメントのX線回折写真

(2) でんぶん系

樹脂は、あらかじめ水分を2~3%含ませることにより、粘度を下げた融融流動性を良くしてある<sup>3)</sup>。しかし紡糸時にこの水分が原因で樹脂が発泡したため、ペレットを温度40℃、3日間真空乾燥し、水分率を1%以下に調整した。

融融紡糸は、押出機のスクリーンの回転数をなるべく高くして、樹脂に高せん断力をかけブレンドされているPCLの凝集を防ぐことが必要である。しかし、あまりせん断力を加えると樹脂圧力が増加し発泡しやすくなる。また樹脂の融点と熱分解開始温度が非常に近いので、熱分解しやすく厳密な温度管理が必要である。

延伸は、樹脂にPCLがブレンドされているので、温度はPCLの融点(60℃)以下に設定した。温水50℃で5.0倍延伸した後、熱風70℃で、総延伸倍率9.0倍まで延伸可能であった。

図6にでんぶん系モノフィラメントの強伸度と延伸倍率の関係を示す。延伸倍率の増加とともに強度は増加するが、9.0倍延伸するとやや低下する。

8.5倍延伸で強度3.3g/d伸度20%である。強度はやや低いが、用途によっては十分使用できる物性が得られた。

でんぶん系モノフィラメントの延伸前後の熱的挙動をDSCにより測定した結果を図7に示す。延伸により2つの結晶性樹脂成分の融解温度は、PCLに基づく第1融解ピークが、55℃から65℃に10℃上昇し、変性PVAに基づく第2融解ピークは、ほとんど変化はなかった。またPCL成分の融解エネルギーは延伸により増加した。これらの現象は延伸により樹脂の配向結晶性が高まったことを示しており、モノフィラメントの強度や耐熱性の向上を示唆するものである。

図8にでんぶん系モノフィラメントのX線回折写真を示す。延伸倍率の増加とともに、結晶性回折は赤道線上に収束し、強くなる。このことから延伸により、配向結晶化が進んでいると思われる。

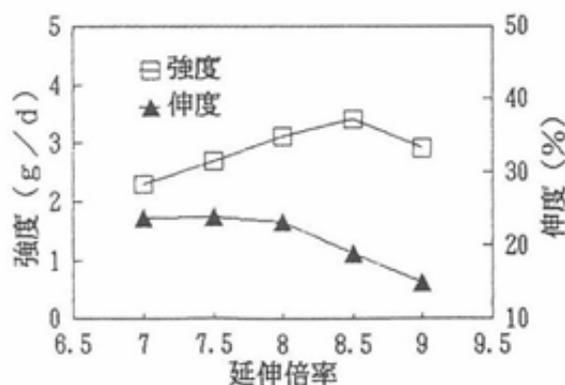


図6 でんぶん系モノフィラメントの強伸度

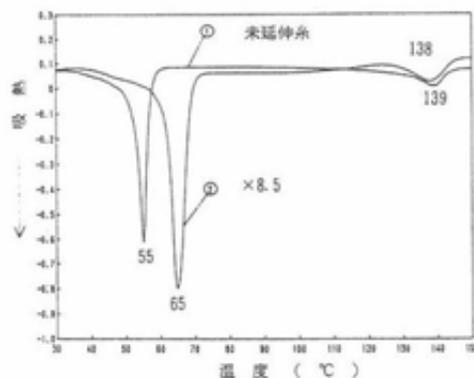


図7 でんぶん系モノフィラメントのDSC曲線

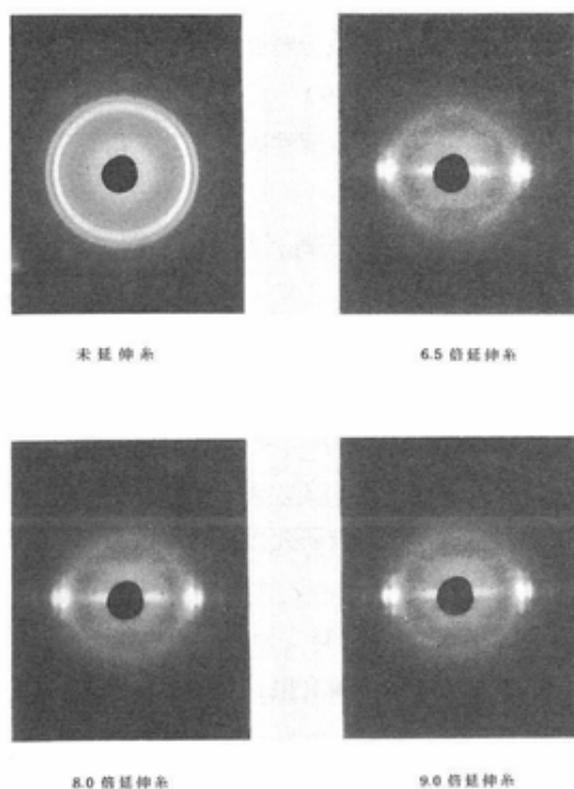


図8 でんぶん糸のX線回折写真

### 3.3 耐候性

屋外暴露したPCLモノフィラメントの強度保持率を図9に示す。時間経過とともに強度は低下し、9ヶ月間屋外暴露すると強度保持率は約50%になった。この試験は、紫外線だけの影響でなく、水、微生物もかかわっており、今後それぞれの要因による劣化について検討する必要がある。

### 3.4 生分解性

生分解性の評価<sup>10)</sup>については、酵素試験法、寒天平板試験、活性汚泥法<sup>11)</sup>、土壌埋設テスト(フィールドテスト<sup>12)</sup>)、コンポスト化試験、河川・海水試験などがあり、多くの報告がある。しかし、方法や試料の形状などによってデータは全く異なり、より適切な評価試験方法が待望されている。廃プラスチックの行方を考えれば、土壌埋設による分解性の評価がもっとも自然に近い評価法である<sup>13)</sup>。

図10は土壌埋設による生分解挙動を調べるため、PCLモノフィラメントの強度保持率および重量保持率を示している。強度保持率は時間経過と

もに低下し、9ヶ月埋設後の強度保持率は約20%となった。しかし重量は9ヶ月間ほとんど変化しなかった。また、図11に土壌埋設後のモノフィラメントの電子顕微鏡写真を示す。9ヶ月後では、糸の表面はぼろぼろになり生分解が進んでいることが分かる。

望月ら<sup>2)</sup>はPCLの1号モノフィラメントについて土壌埋設試験をしたところ、1ヶ月で強度保持率は約30%になると報告している。今回の試験とは分解速度がかなり違う結果となったが、埋設する土壌の条件に大きく影響されることが推察される。

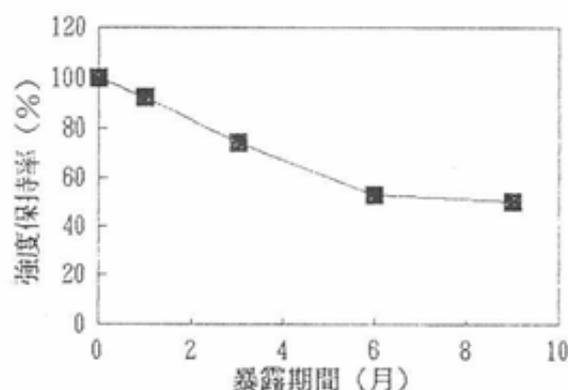


図9 PCLの屋外暴露と強度保持率

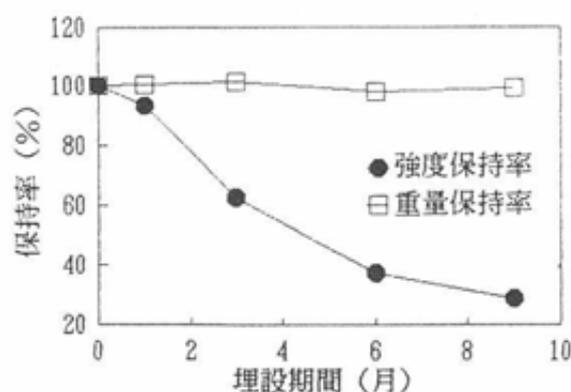


図10 PCLの生分解性

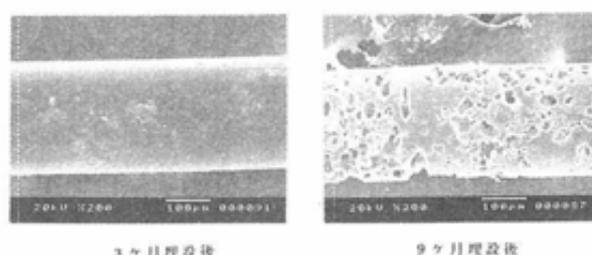


図11. 土中埋設後の糸表面

#### 4. まとめ

生分解性樹脂として、PCL樹脂とでんぶん系樹脂について溶融紡糸試験を行い、紡糸性や延伸性、得られたモノフィラメントの性能について検討し、以下のような結果を得た。

##### (1) PCL

溶融紡糸は、180～200℃の紡糸温度で良好であった。延伸は室温(20～30℃)と熱風70℃の2段で行い8.5倍まで延伸できた。直線強度6g/d以上、伸度20%、結節強度4g/d以上の糸が得られた。高強力モノフィラメントが得られたが、耐熱性が低いという欠点がある。

##### (2) でんぶん系

溶融紡糸は、150℃の紡糸温度で可能であったが、樹脂は発泡や熱分解しやすいので、樹脂の水分率を1%以下に調整し、紡糸温度を厳密に管理することが必要である。温水50℃と熱風70℃の2段で8.5倍延伸した糸は、強度3.3g/d、伸度20%であった。強度はやや低いが、用途によっては十分使用可能な糸である。

#### 文 献

1. 土肥義治編, 「生分解性高分子材料」, 工業調査会(1990)
2. 筏義人編, 「生分解性高分子」, 高分子刊行会(1994)
3. 岩波、三宅、織学誌, 47, No.2, 50-56(1996)
4. 特開平5-59611
5. 特開平5-59612
6. 岩波、上村、高分子論文集, 50, No.10, 776-774(1993)
7. 伊藤、プラスチック, 47, No.2, 61-87(1996)
8. 大川ら、浜松工技研究発表会要旨集, H8.4.19
9. 特開平5-105771
10. 菊池ら、高分子論文集, 50, No.11, 797-799(1993)
11. JIS K 6950
12. 沢田、生分解性プラスチック/評価と利用検討会, 1992.12.4
13. 山下、ポリマーダイジェスト, 3, 81-94(1996)