

ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸系生分解性樹脂の溶融紡糸

加工技術部 西村美郎、丹羽隆治、原田 真、小林久行

1. はじめに

廃棄プラスチックは、埋め立てに伴う土地の消失や焼却に伴う大気汚染などで、地球規模の環境問題に発展している。この対応策としてプラスチックのリサイクルか生分解性プラスチックへの代替が考えられている。最近、土中や水中に存在する微生物の作用により自然環境下で分解されて最終的に炭酸ガスと水になる種々の生分解性プラスチック¹⁾²⁾が開発されている。その中でも、ポリブチレンサクシネート³⁾とポリ乳酸⁴⁾⁵⁾は、溶融紡糸が可能で強度、耐熱性、成形性が優れた樹脂である。この樹脂の繊維化に関する研究⁶⁾、特許⁷⁾⁸⁾が一部発表されているが、モノフィラメントの溶融紡糸・延伸条件や糸の物性などの詳細な研究はほとんどない。

本研究では、ポリブチレンサクシネート系およびポリ乳酸系のモノフィラメントを溶融紡糸し、得られた糸の力学的特性、繊維構造、生分解性等について検討した。

2. 実験方法

2.1 材 料

ポリブチレンサクシネート系樹脂（以下PBSと略す）として、昭和高分子（株）製のピオノーレ1001を使用した。比重 1.26g/cm^3 、融点 114°C の樹脂である。ポリ乳酸系樹脂として、三井東圧化学（株）製のレイシアH100Jを使用した。比重 1.26g/cm^3 、融点 160°C の樹脂である。

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、ガラス転移点、結晶化温度、熱分解開始温度を昇温速度 10°C/min で測定した。熱分解開始温度は、空気雰囲気中で1%重量減少時の温度とした。

2.3 溶融流動特性

メルトインデクサー（テクノセブン（株）製L21-1ZZ2）を使用し、JIS K 7210 A法に基づき、 190°C の温度における樹脂のMFR値を求めた。また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、所定の温度で樹脂の溶融粘度、せん断応力を測定した。ノズルの直径は 1mm 、 $L/D = 10$ を使用した。

2.4 溶融紡糸試験

溶融紡糸は、中部化学機械製作所（株）製の溶融紡糸装置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）。

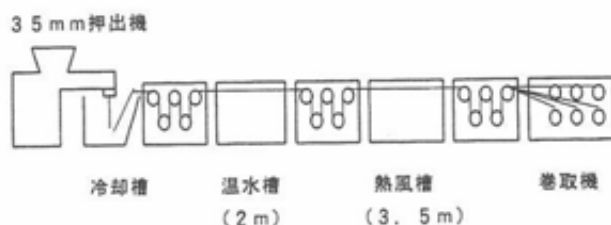


図1 溶融紡糸装置の概略図

2.5 X線回折

X線回折装置（島津製作所（株）製XD-D1）を使用し、糸を平行に引き揃えて平板状の試料とし、管電圧 40kV 、電流 30mA で測定した。

2.6 生分解性試験

生分解性は、当所裏庭の土中約 10cm の深さにモノフィラメントを埋設した後、所定の期間後に取り出し、強度保持率、分子量・分子量分布を測定した。分子量の測定は、高速GPC装置（東ソー製HLC-8020）を使用し、溶離液をクロロホルムで、ポリスチレン換算による分子量を求めた。表面観察は、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製JSM5200）を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 樹脂の熱特性と熔融流動特性

図2は、PBSのDSC曲線である。80℃付近に小さな吸熱ピークと110℃に大きな吸熱ピークが観察された。図3は、ポリ乳酸樹脂のDSC曲線である。58℃にガラス転移点(Tg)、116℃に発熱ピーク(結晶化温度Tc)、158℃に吸熱ピーク(融点Tm)を示す。表1は、融点、熱分解開始温度、MFRを示している。PBS樹脂は、融点と熱分解開始点の温度差が大きいいため、熔融時の熱安定がよく、熔融紡糸は比較的容易であると思われる。

図4、図5は、PBS樹脂、ポリ乳酸樹脂の熔融粘度とせん断速度の関係である。熔融温度が高いほど粘度が低くなる傾向がある。ポリエチレンの良好な紡糸温度での熔融粘度と比較すると、PBSでは230℃、ポリ乳酸では180℃が最適な紡糸温度であると思われる。

表1 樹脂の熱特性

樹脂	融点(℃)	熱分解点(℃)	MFR
PBS	110	315	1.1
ポリ乳酸	158	240	13.1

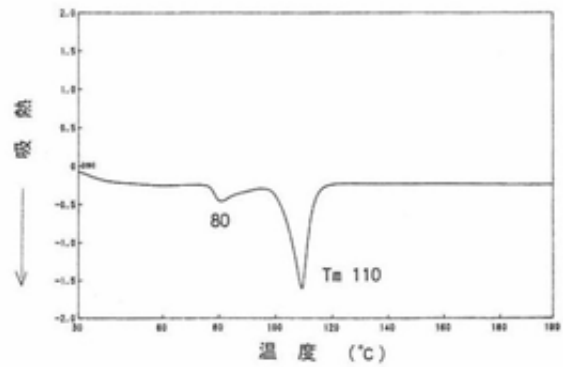


図2 PBS樹脂のDSC曲線

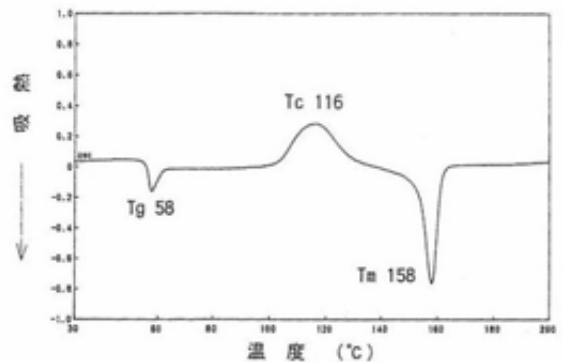


図3 ポリ乳酸樹脂のDSC曲線

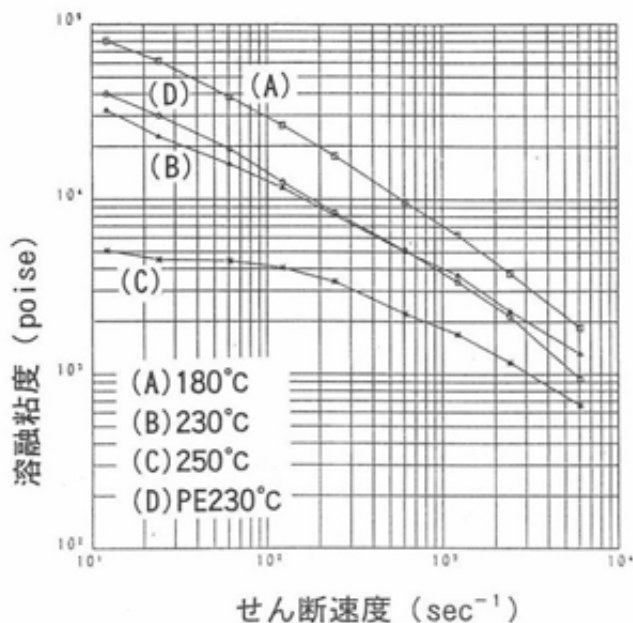


図4 PBS樹脂の熔融流動特性

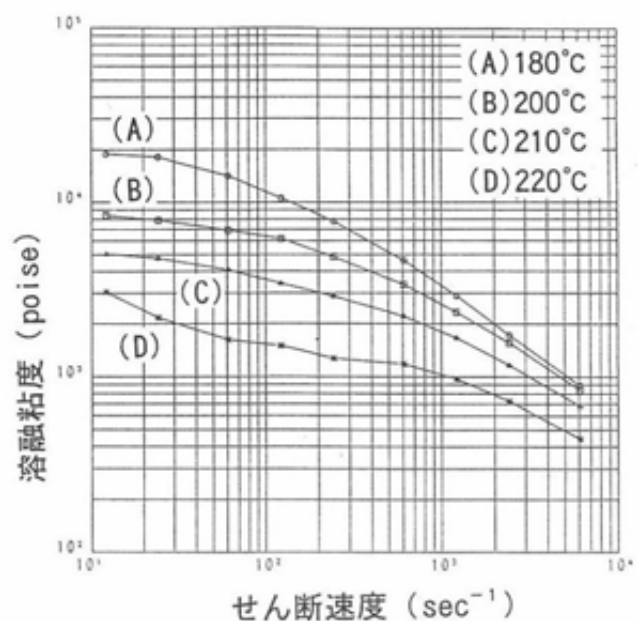


図5 ポリ乳酸樹脂の熔融流動性

3.2 熔融紡糸試験と延伸試験

PBS、ポリ乳酸のモノフィラメントの紡糸条件を表2に示す。

(1) PBS

PBSは熱安定性が良いため、熔融押出は良好であったが、延伸性が悪く、延伸工程中に糸切れが起こった。高橋ら⁷⁾は、80℃の湿式延伸槽で、6倍に延伸した400デニールの繊維が強度5.0g/d、伸度20.5%の値を示していると報告している。今回の実験では、一段目の延伸において、温度80℃温水で、倍率4.5倍以上になると糸切れするため、温水温度を90℃に設定し、4.5倍延伸した後、100℃の熱風でさらに延伸し、総延伸倍率5.5倍まで延伸可能であった。図6に強伸度と延伸倍率の関係を示している。延伸倍率の増加とともに強度が増加し、伸度は低下する。延伸倍率を5.5倍の糸の強度は、4.2g/d、伸度は35%であった。

図7にPBSモノフィラメントのX線回折写真を示す。延伸により結晶性の回折ピークが赤道軸上に集まり、分子配向していることがわかり、延伸倍率の増加とともに、強度が増加している原因となっている。

表2 紡糸条件

樹脂	PBS	ポリ乳酸
紡糸温度		
供給部	180℃	170℃
圧縮部	210℃	180℃
計量部	230℃	190℃
口金部	230℃	180℃
ノズル		
直径	1.2 mm	1.8 mm
ホール数	8	4
L/D	2.5	1.5
冷却温度	30℃	45℃
延伸温度		
第1延伸	90℃ (温水)	98℃ (温水)
第2延伸	100℃ (熱風)	100℃ (熱風)
延伸倍率	4.0~5.5	5.0~9.0
デニール	500~750 d	450~650 d

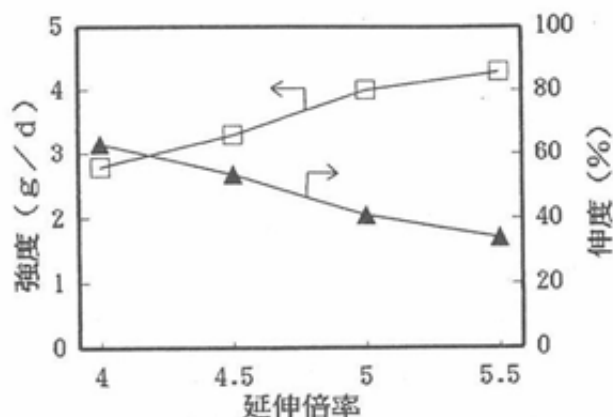


図6 PBSの強伸度と延伸倍率

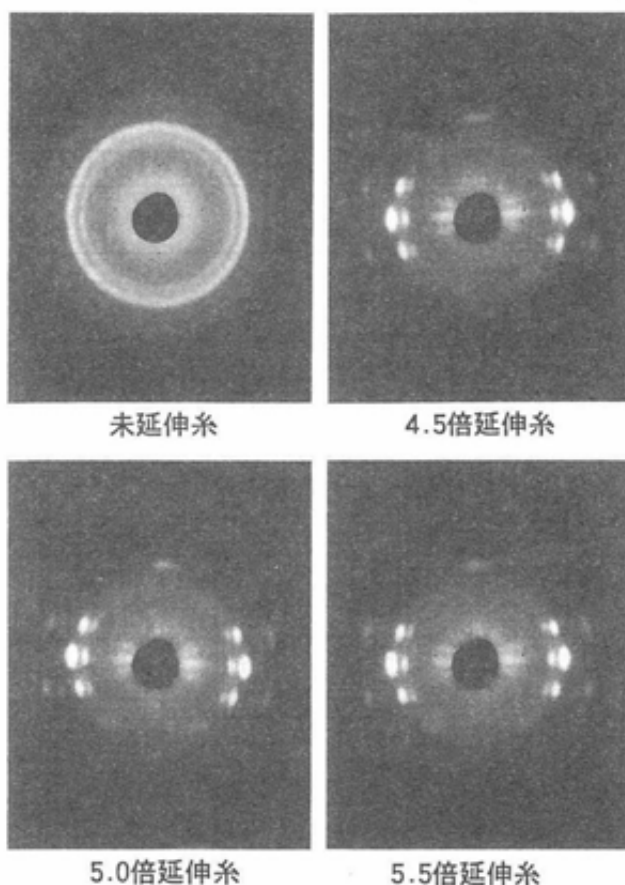


図7 PBSモノフィラメントのX線回折写真

(2) ポリ乳酸

樹脂は、温度80℃、真空で乾燥を12時間行ったものを使用した。紡糸温度は250℃付近までは樹脂の安定性はよいが、温度が高いと熔融粘度が低くなり、十分な巻き取り張力がかからないため、熔融温度をやや低くした。冷却温度は40℃以下では、糸にゆらぎが生じるため、45℃に設定した。

表3に、ポリ乳酸モノフィラメントの延伸倍率と強伸度を示す。No. 1～No. 3は、一段階での延伸であるが、延伸倍率が7.0倍になるとフィラメントが白化して強度が低くなる。これは過延伸により、フィラメント内に多数のミクロボイドが発生したためであると考えられる。No. 4～No. 7は二段階による延伸である。延伸倍率の増加とともに強度は増加し、延伸倍率9.0倍でも白化は起こらず透明であった。

図8にポリ乳酸モノフィラメントのX線回折写真を示す。未延伸では非晶のハローだけが測定され、結晶化していないことがわかる。延伸により結晶性の回折が赤道軸上にみられ、分子配向が進むとともに、結晶化していることを示している。7.0倍延伸で白化した試料のX線写真は、赤道軸上の回折ピークの幅がやや広く、結晶化度、配向度とも低くなっており、このことが強度低下の原因であると推察される。

表3 ポリ乳酸モノフィラメントの強伸度

試料	延伸倍率 (第1, 第2)	強度(g/d)	伸度(%)	繊度(d)	外観
No. 1	5.0 (5.0, -)	3.3	54.4	753	透明
No. 2	6.0 (6.0, -)	3.7	35.5	648	やや白化
No. 3	7.0 (7.0, -)	2.9	25.1	553	白化
No. 4	6.0 (5.0, 1.2)	3.6	33.2	648	透明
No. 5	7.0 (5.0, 1.4)	4.0	29.4	543	透明
No. 6	8.0 (5.0, 1.6)	4.5	30.7	485	透明
No. 7	9.0 (5.0, 1.8)	4.8	30.2	442	透明

齊藤ら⁸⁾はポリラクチドを10～20倍延伸し、7.2g/dの強度が得られたと報告している。本研究では、二段(熱風、熱水)により9.0倍延伸まで可能で、強度は4.8g/d、伸度30.2%であった。ポリ乳酸の場合、いかに透明性を維持したまま延伸するかが重要なポイントである。

また延伸工程では、第1延伸の温度も非常に重要である。延伸温度が高すぎると糸が軟化し、延伸張力がかからず、糸の強度が低くなる。これはスーパードローと呼ばれる現象で、未延伸糸が非晶の場合に起きやすく、このとき延伸による分子配向は起こっていない。一方、延伸温度が低すぎると、過延伸となり糸が白化し、糸の強度は低くなる。

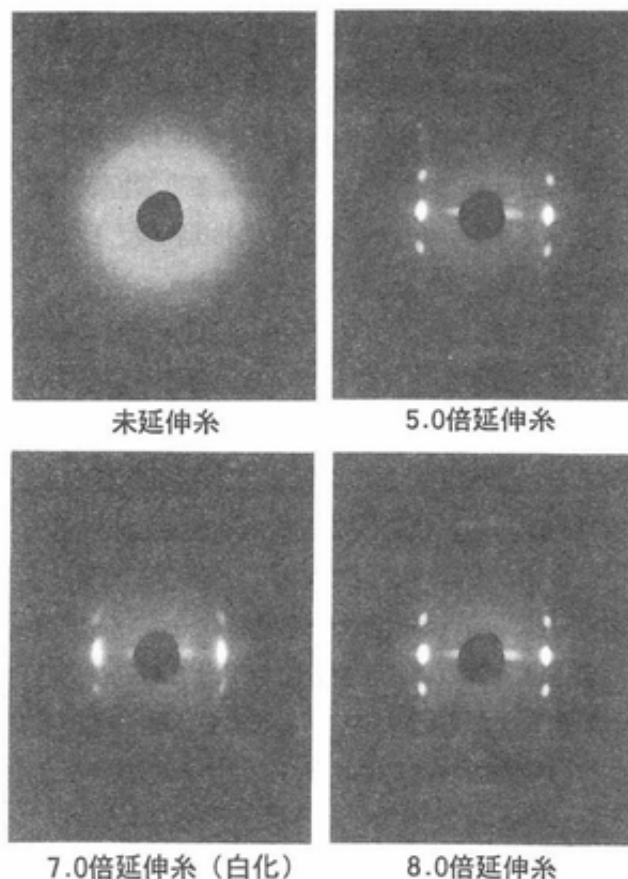


図8 ポリ乳酸モノフィラメントのX線回折写真

3.3 生分解性

図9はPBS、ポリ乳酸、ポリエチレン (PE) モノフィラメントの土中埋設後の強度保持率を示す。ポリ乳酸は、土中で生分解されて強度が低下し、6ヵ月で強度は約半分になる。またPBSは生分解速度がやや遅いものの、強度は徐々に低下する。一方、PEは強度低下が全くない。

図11にポリ乳酸の分子量の測定を行った際の溶出曲線を示す。埋設期間の増加とともにピークが低分子量側にシフトし、ブロードになってくる。このことは生分解により分子が切断されて、分子量が低下し、低分子物質が増加し、分子量分布が広がっていることを示している。一方、PBSは図10に示すように、分子量の低下はそれほど顕著ではなかった。

図12、図13は、土中埋設後のPBS、ポリ乳酸モノフィラメント表面である。ポリ乳酸は、強度低下しているにもかかわらず、表面は平滑である。一方、PBSは、9ヶ月後になると表面が凸凹になってくる。このことから、ポリ乳酸とPBSは生分解挙動が異なっていると思われる。

望月⁹⁾は、ポリカプロラクトン繊維とポリ乳酸繊維の生分解挙動を比較している。酵素分解型の代表であるポリカプロラクトンは、分解は表面から始まる。非酵素分解型の代表であるポリ乳酸は、繊維内部に容易に進入できる水や触媒などの低分子化合物が分解の主役であることから、表面は平滑で分解開始点が内部であると報告している。

土中埋設後のポリ乳酸表面が平滑であることは、分解が内部から起きていることを示唆している。生分解挙動についてはさらに検討する必要がある。

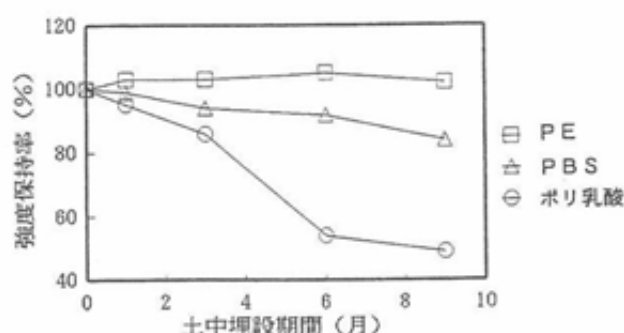


図9 モノフィラメントの土中分解性

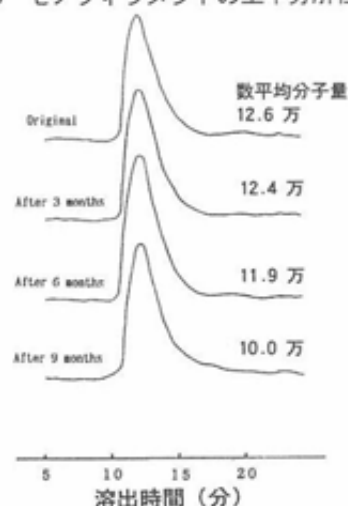


図10 PBSの溶出曲線

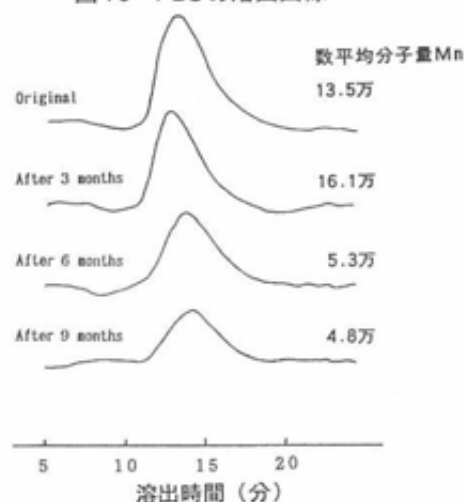
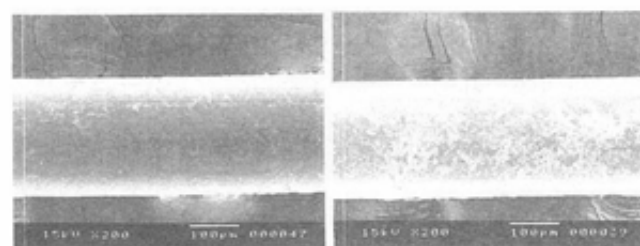


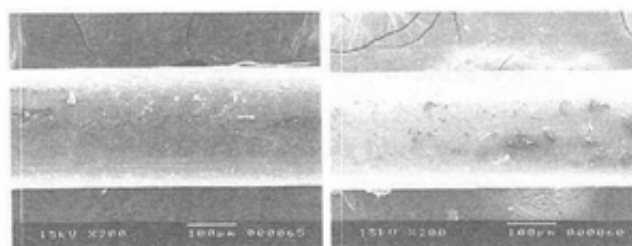
図11 ポリ乳酸の溶出曲線



土中3ヵ月後表面

土中9ヵ月後表面

図12 PBSの電子顕微鏡写真



土中3ヵ月後表面

土中9ヵ月後表面

図13 ポリ乳酸の電子顕微鏡写真

4. まとめ

- (1) ポリブチレンサクシネートについて、紡糸温度は230℃、延伸は温水90℃と熱風100℃の二段で5.5倍まで可能で、強度4.2g/d、伸度35%の糸が得られた。
- (2) ポリ乳酸について、紡糸温度は180℃、延伸は温水98℃と熱風100℃の二段で9.0倍まで可能であった。延伸温度が低すぎると、過延伸となり糸が白化し、強度が低くなる。一方、延伸温度が高すぎると糸が軟化して、延伸張力がかからず、糸の強度が低くなる。延伸温度、延伸張力を厳密にコントロールし、透明性を維持したまま延伸することが必要である。最適条件における糸の強度は4.8g/d、伸度は30.2%であった。
- (3) ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸モノフ

ィラメントについて生分解性が確認された。ポリ乳酸については、生分解は内部から起こっていることが観察された。

文 献

1. 土肥, 「生分解性高分子材料」, 工業調査会
2. 常盤, プラスチックエージ, 進歩編, (1996)
3. 藤巻, 繊維学会誌, 52, 320 (1996)
4. 近藤, 繊維機械学会誌, 49, 484 (1996)
5. 味岡, 繊維学会誌, 52, 232 (1996)
6. H. Tuji et al., J. Appl. Polym. Sci., 51, 337 (1994)
7. 高橋ら, 特開平6-248510
8. 斉藤ら, 特開平3-183428
9. 望月, 繊維学会誌, 52, 207 (1996)