

生分解性樹脂による資材用繊維の開発

加工技術部 西村美郎、丹羽隆治、大野 博、小林久行

1. はじめに

廃棄プラスチックの処理は、地球規模での環境問題となっており、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成繊維によるロープ、ネット、漁網なども、使用後の廃棄処分が大きな問題となっている。このため、土中の微生物によって分解される生分解性樹脂¹⁾を使用して、モノフィラメントの紡糸技術²⁾³⁾⁴⁾について検討してきた。その結果、各種生分解性樹脂の中でポリ乳酸系の樹脂が、モノフィラメントの耐熱性や強度などの特性が最も優れていた。しかし、ポリ乳酸系生分解性モノフィラメントはポリエチレン等の汎用繊維に比べ、強力がやや低く、剛直性であるため、産業資材用として製品化や実用化が困難であった。そのため、強力と柔軟性に優れた産業資材用生分解性フィラメントの開発が望まれている。

本研究では、太さの異なる生分解性フィラメントを熔融紡糸し、紡糸性、繊維物性、分解性、製品化性能などを測定し、強力や柔軟性に優れた中繊維度フィラメント（セミマルチフィラメント）の紡糸技術について検討した。

2. 実 験

2.1 材 料

生分解性樹脂としてポリ乳酸（三井化学(株)製レイシアH100J）を使用した⁵⁾。融点は160℃、ガラス転移点は58℃、密度1.25g/cm³である。

2.2 熱分析

DSC（理学電機(株)製TAS-100）を使用して、樹脂および糸の融解挙動を昇温速度10℃/minで測定した。

2.3 熔融流動特性

メルトインデクサー（(株)テクノ・セブン製）を使用して、各温度での樹脂のMFR値を測定した。

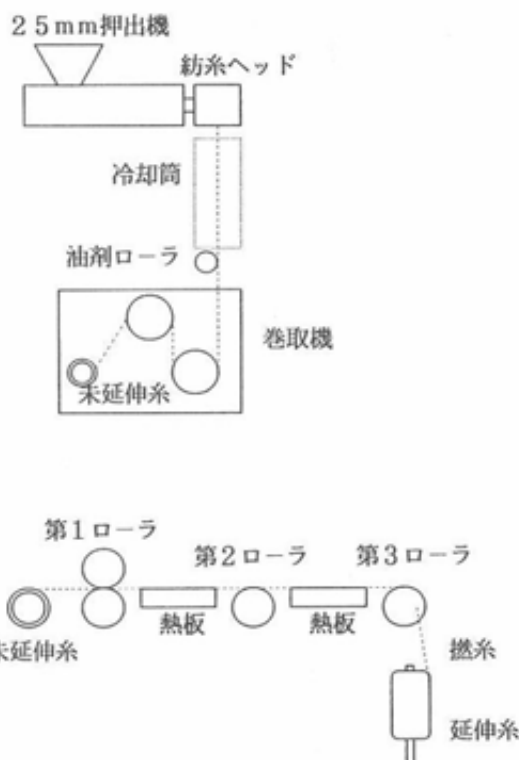


図1. マルチフィラメント紡糸装置の概略図

2.4 熔融紡糸・延伸

熔融紡糸試験は、高温熔融紡糸装置²⁾ TN-35（モノフィラメント用）とマルチフィラメント紡糸装置（ポリマーメイトV（(株)中部化学機械製作所製）を使用した。図1にマルチフィラメント紡糸装置の概略図を示す。

2.5 繊維物性

フィラメントの強伸度はJIS L 1013に基づき測定した。柔軟性は、曲げ剛性値で評価した。測定は、純曲げ試験機（カトーテック製）を使用し、糸を平行に並べて曲げ剛性、曲げヒステリシスを求めた。

2.6 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。

2.7 分解性

ポリ乳酸モノフィラメント約1gを20mlの蒸留水中に浸漬し、加水分解性を評価した。温度は40、60および80℃として、モノフィラメントの強力変化、重量変化、表面観察、分子量変化、構造変化及び蒸留水のpH変化を測定した。表面観察は光学顕微鏡を使用し、分子量は前報の方法³⁾に従い測定した。生分解性は、土壤中（山砂及び培養土）の深さ約10cmに試料を埋め、所定期間後の糸の強度、伸度、表面観察、構造変化を測定した。

3. 結果と検討

3.1 樹脂の選定

表1に5種類の生分解性樹脂について溶融紡糸試験結果を示す。ポリプロラク톤はナイロン並の強度があるが⁶⁾、耐熱性に問題（60℃で溶融してしまう）があった。ポリヒドロキシ酪酸系とデンプン系については、溶融紡糸工程において、熱や微量水分による樹脂の分解、劣化及び発泡がおこり、紡糸が困難であった。また延伸工程においても糸切れが多発した。

ポリ乳酸系生分解性モノフィラメントは、強度がポリエチレン等の汎用のモノフィラメントよりやや低い、ポリプロピレン並の耐熱性と高い透明性を持ち、また将来的に原料の価格が下がる見込みがあるため、資材用繊維として最も適していると考えられる。

3.2 溶融流動性

使用したポリ乳酸系樹脂について、各温度でのMFR値の測定結果を表2に示す。溶融温度が高いとMFR値は大きくなり粘度が低くなることわかる。

表2. ポリ乳酸系樹脂のMFR

測定温度(℃)	180	190	200	210
MFR(g/10min)	5.6	9.2	13.4	21.0

3.3 紡糸条件

所定の単糸デニールのポリ乳酸フィラメントの紡糸条件を表3に示す。単糸デニールが100D以上の場合はモノフィラメント紡糸装置を、100D以下はマルチフィラメント紡糸装置を使用した。300D以下の細いフィラメント（セミマルチフィラメント）を製造する場合、次のことに留意した。

- (1) ノズルの穴の直径を小さくする。またノズル手前に細かいメッシュのフィルターを入れて異物（熱分解生成物等）を十分取り除いた。
- (2) 紡糸温度は、樹脂の溶融流動性をよくするため高く設定した。
- (3) 高い延伸倍率をかけると糸の強力不足のため延伸工程中に糸切れするので、延伸倍率は低く設定した。
- (4) 延伸温度が高いとスーパードロー現象⁷⁾が起こる（糸が軟化して細化するが配向度の上昇を伴わない）ため、延伸温度は低く設定した。

表3. 紡糸条件

デニール(D)	～50	50～100	100～300	300～
ノズル(mm)	0.3	0.5	0.5	1.0
メッシュ	300	100	100	60
紡糸機	マルチ	マルチ	モノ	モノ
紡糸温度(℃)	200	200	190	180
延伸倍率	4.5	5	7	7～8
延伸温度(℃)	70	80	85	95

表1. 各種生分解性樹脂の溶融紡糸試験結果^{2) 3) 4)}

生分解性樹脂	紡糸性	強度(N/tex)	伸度(%)	耐熱性(℃)
ポリ乳酸系	良	0.40	31	160
ポリブチレンサクシネート系	良	0.35	40	110
ポリプロラク톤	良	0.53	27	60
ポリヒドロキシ酪酸系	困難	0.17	22	150
デンプン系	困難	0.29	16	80

3.4 繊維構造

図2は、巻取速度の異なる未延伸糸及び延伸糸についての熱融解挙動を示している。未延伸糸では、2つの吸熱ピークと1つの発熱ピークを示す。これらのピークは、低温からガラス転移温度（60℃付近）、結晶化温度（80～100℃）、融解温度（160℃付近）である。巻取速度の増加とともに結晶化の発熱ピークは低温側にシフトしている。このことは巻取速度の増加により、分子の配向が進んでいることを示唆している。しかし結晶化は起こっておらず、強度を向上させるために延伸工程が必要となる。延伸糸では結晶化のピークが消失し、分子が配向結晶化していることを示している。このことは、図3のX線回折写真からも確認することができる。未延伸糸では、非晶のハローが観察されるだけであるが（巻き取り速度が増加しても配向結晶化しない）、延伸糸では、結晶回折のピークが赤道線上に収束して配向結晶化していることが分かる。

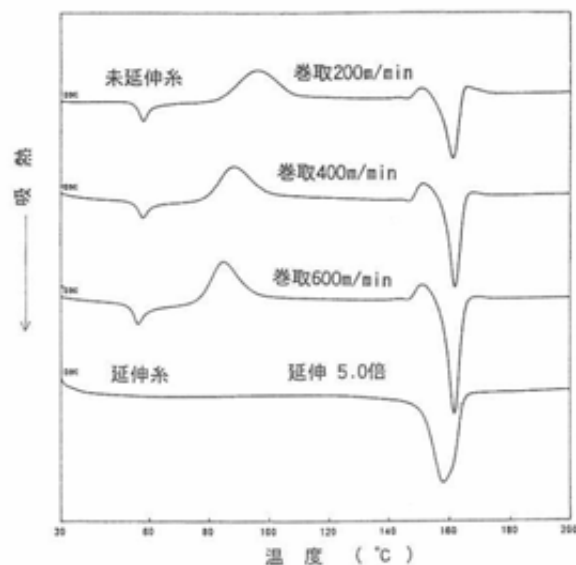


図2. ポリ乳酸繊維のDSC曲線

3.5 繊維物性

図4は、ポリ乳酸モノフィラメントの太さと物性の関係を示す。繊維度が增加するにつれて、強力と曲げ剛性は増加する、すなわち硬くなる。柔軟性を向上するためには、糸を細くすればよいが、強力が低下するため資材用繊維としては使えない。そこで細いフィラメントを合わせてマルチフィラメントにすれば強力を維持したまま柔軟性を向上させることができる。

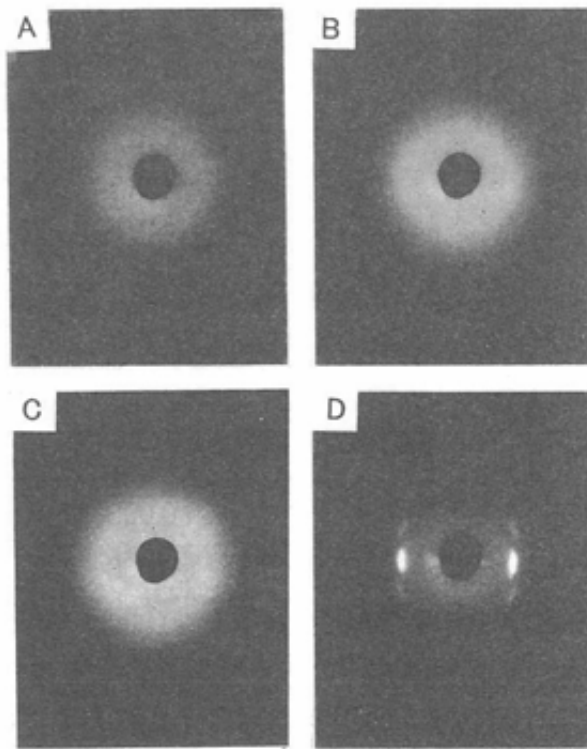


図3. ポリ乳酸繊維のX線回折写真

A : 巻取 200m/min B : 巻取 400m/min
C : 巻取 600m/min D : 延伸糸

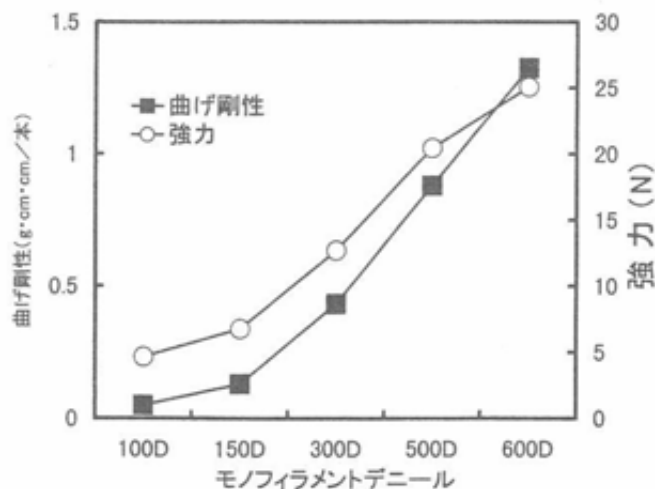


図4. 繊維の物性と太さの関係

図5は、トータルデニールを同じ(600D)にして構成繊維の太さを変えたマルチフィラメントの物性を示している。構成繊維が細くなれば(構成繊維本数が多くなれば)、糸の曲げ剛性が低下し柔らかくなることを示している。また強力も構成繊維本数が多くなるため、ほとんど低下しないことが分かる。

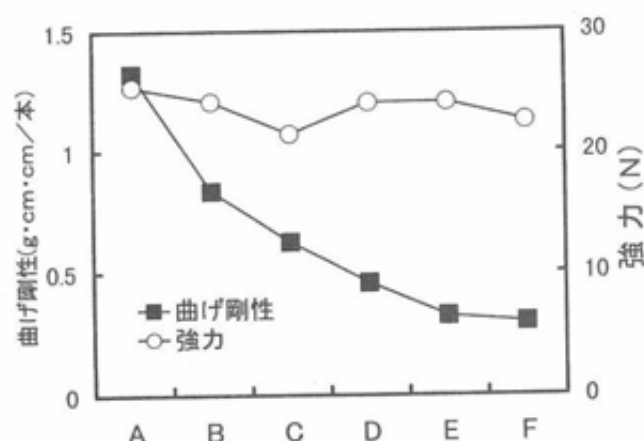


図5. マルチ化による糸物性の変化

A : 600D × 1F B : 300D × 2F
C : 200D × 3F D : 150D × 4F
E : 120D × 5F F : 100D × 6F

表4は各種の太さのフィラメントの物性を示している。目標とする値は、ポリエチレンモノフィラメント380Dの物性である。この糸はロープ、織物、網などの産業資材用原糸として使用されており、製品化において十分な強力や柔軟性を持つ

ている。この表から、120D、5フィラメントのポリ乳酸マルチフィラメントが最もポリエチレンモノフィラメントの曲げ剛性に近いことがわかる。構成繊維のデニールが120D以下の場合、さらに曲げ剛性の値が低くなり柔軟性が向上するが、構成繊維が細くなれば耐摩耗性、耐候性等が低下する可能性があるため、産業資材用繊維としては構成繊維はなるべく太いほうがよいと思われる。

3.6 分解性

各温度での繊維の加水分解性について、図6にモノフィラメントの強度保持率と浸漬時間の関係を示す。40℃では25日間まで強度の低下は観察されないが、60℃になると15日間で強度は約半分になる。また80℃では、急激に強度低下する。

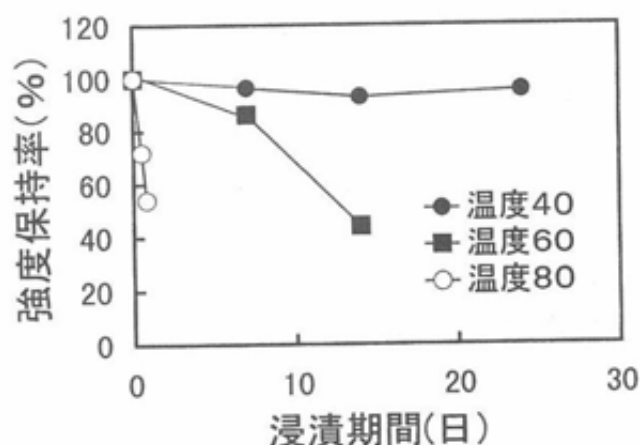


図6. 加水分解による強度低下

表4. ポリ乳酸繊維の物性

構成	織度(tex)	強力(N)	強度(N/tex)	伸度(%)	曲げ剛性(gcm ² /本)
5D × 24F	13	3.5	0.27	23	0.003
50D × 6F	36	11.1	0.31	33	0.058
100D × 6F	67	22.5	0.34	34	0.300
120D × 5F	70	24.1	0.34	33	0.325
150D × 4F	71	24.0	0.34	33	0.458
200D × 3F	66	21.4	0.32	33	0.625
600D × 1F	68	25.0	0.37	31	1.325
380D × 1F	42	24.2	0.58	24	0.340 (ポリエチレン)

図7は、80℃温水中での強度変化、重量変化、pH変化を示している。繊維の強度は時間とともに急激に低下し、18時間後で強度が約半分になり、72時間後にはバラバラになる。また溶液のpHは、浸漬時間とともに酸性になる。しかし重量の変化は観察されなく、この原因については現在検討中である。図8は、48時間加水分解後のモノフィラメントの光学顕微鏡写真である。繊維軸と直角の方向に多くの亀裂が入っていることが観察できる。

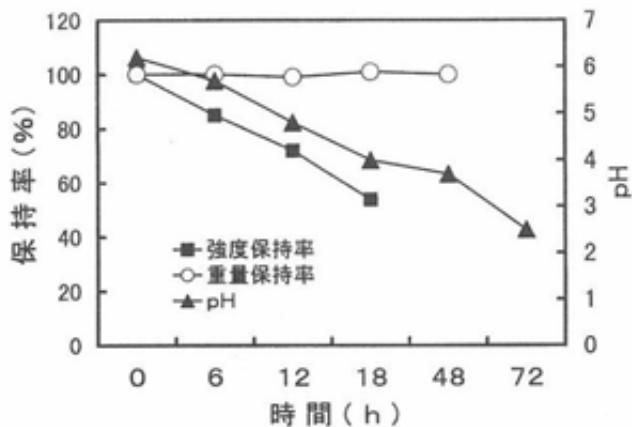


図7. 80℃温水中における変化

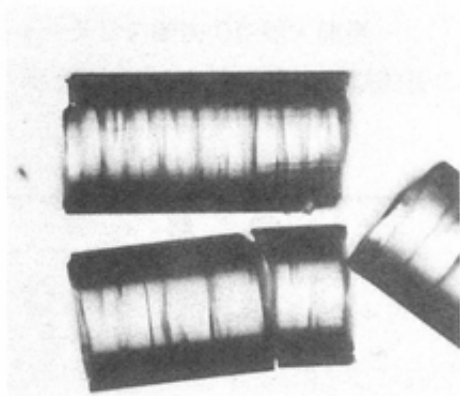


図8. 80℃、48時間温水浸漬後のフィラメント

加水分解による繊維の分子量変化を調べるため、図9にGPC装置により測定した溶出曲線を示す。80℃の温水中では、浸漬時間の増加とともにピークは低分子量側にシフトし、分子が加水分解により切断されて、分子量が低下していることが明らかである。しかし40℃、30日後分子量低下はほとんどないことが分かる。

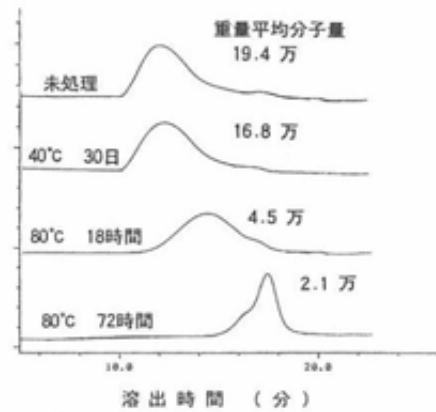


図9. ポリ乳酸繊維のGPCクロマトグラム

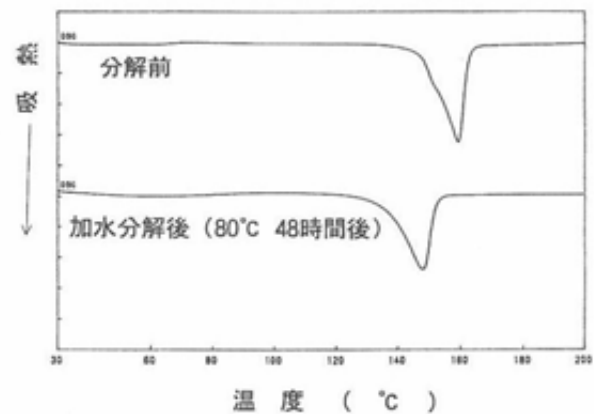


図10. 加水分解前後のDSC曲線

加水分解前後のDSCによる繊維の融解挙動を図10に示す。融解のピークは低温側にシフトし融点が低下していることがわかる。加水分解により、内部構造の変化が起こっていると考えられる。

図11に土中埋設後の強度保持率と埋設期間の関係を示す。埋設期間の増加とともに強度は低下し、6ヶ月後糸の強度保持率は約70%になり、土中埋設による生分解性が確認できた。

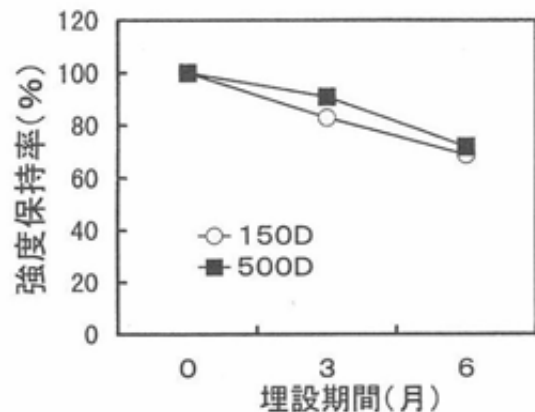


図11. 土中埋設後の強度保持率

4. ま と め

- (1) 数種の生分解性樹脂を紡糸性、強伸度、耐熱性、価格等から総合的に検討の結果、ポリ乳酸系の樹脂が産業資材用素材として最も適していることが分かった。
- (2) セミマルチフィラメント（中繊度マルチフィラメント）の紡糸には、モノフィラメントの紡糸に比べて、紡糸ノズルの穴の直径を小さくし、メッシュの細かいフィルターを使用する必要がある。また紡糸温度は高く設定し、延伸温度、延伸倍率を低く設定する必要である。
- (3) ポリ乳酸を使用した生分解性モノフィラメントは糸が硬いという欠点があったが、糸を細くしてマルチフィラメントにすることにより、十分な強力と柔軟性が得られた。特に120D、5フィラメントのポリ乳酸マルチフィラメントがポリエチレン並の柔軟性、強力を持ち、産業資材用繊維として最も適していることが分かった。
- (4) ポリ乳酸繊維の土中埋設については6ヶ月

後で糸の強度保持率が約70%となり生分解性が確認された。また温水中においては急激な加水分解を起こし、溶液は酸性になることが判明した。

文 献

- 1) 土肥, 「生分解性高分子材料」, 工業調査会
- 2) 西村, 丹羽, 松原, 三河繊維研究資料, 247 (1996) 13-18
- 3) 西村, 丹羽, 原田, 小林, 三河繊維研究資料, 248 (1997) 32-37
- 4) Y. Nishimura, T. Niwa, Proceedings of The Third International Conference on ECOMATERIALS, September 10-12, 1997, Japan
- 5) 味岡, 織学誌, Vol. 52, No. 6 (1996) P-232
- 6) 望月, 機能紙研究会誌, No. 31, 11-18
- 7) 「繊維の製造・構造及び物性」, 日本繊維機械学会編, P128