

生分解性樹脂の複合による資材用繊維の高度化技術

加工技術部 西村美郎、加藤和美、小林久行

1. はじめに

廃棄プラスチックは、埋め立てや焼却に伴う汚染など地球規模で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¹¹⁾への代替が考えられている。生分解性樹脂の繊維への応用については、従来より医用縫合糸として多くの研究³⁾⁴⁾⁵⁾がなされているが、これらの繊維は湿度に非常に敏感で、放置しておくとも容易に加水分解するため、日用品や資材用製品としては適していなかった⁶⁾。そのため、各メーカは各種の生分解性樹脂を開発し、日用品、資材用製品への応用について盛んに検討している^{7)~10)}。

我々は各種の生分解性繊維の紡糸技術^{11)~13)}について検討してきた。その結果、生分解性樹脂の中でポリ乳酸系の樹脂が、繊維強度、耐熱性（融点）、将来性（原料価格）などの点で最も優れていた。しかし、ポリ乳酸系生分解性繊維はポリエチレン等の汎用繊維に比べ、曲げ剛性が大きいいため、産業資材用として製品化や実用化が困難であった。

繊維の柔軟性を向上させる方法として、繊維を細くすること¹³⁾、樹脂の組成の改質（ポリマーブレンド、共重合、可塑剤の添加など）、繊維の構造による複合化（芯鞘構造）、等が考えられる。

ポリマーブレンド技術は、樹脂の性能（特に耐衝撃性）を向上させる方法として広く利用されている¹⁴⁾。しかしポリ乳酸のブレンド溶融紡糸については、ポリ乳酸/ポリカプロラクトン繊維の特許¹⁵⁾や、ポリ乳酸/ナイロン6繊維についての研究¹⁶⁾、などがあるが、報告は少なく、その詳細は明らかでない。

生分解性繊維の構造による複合化については、力学的特性の改良や分解性制御をねらった多くの特許¹⁷⁾¹⁸⁾があるが、その有効性は明確ではない。

本研究では、強力、柔軟性、耐候性に優れた資材用生分解性繊維を得るため、ポリ乳酸を中心に、他の生分解性樹脂とのブレンド繊維や芯鞘繊維の紡糸試験を行い、柔軟性や強度などの物性、紡糸性などについて検討した。また、ポリ乳酸繊維の紫外線による劣化についても検討を加えた。

2. 実験

2.1 材料

生分解性樹脂として次の4種類を使用した。各樹脂の特性は前報¹¹⁾¹²⁾のとおりである。

- ①ポリ乳酸（以下PLA）
- ②ポリブチレンサクシネート（PBS）
- ③ポリカプロラクトン（PCL）
- ④3-ヒドロキシ酪酸/吉草酸（PHB）

混ざり合わない2種類の樹脂を混ぜるため、相容化剤がよく用いられる。相容化剤はそれぞれの樹脂のブロック共重合体などがあり、2種の樹脂の界面張力を低下させ、ブレンドすることができ¹⁴⁾。

相容化剤として乳酸とカプロラクトン共重合体（PLA : PCL = 50 : 50 block copolymer）を文献¹⁹⁾に従って合成した（scheme 1）。

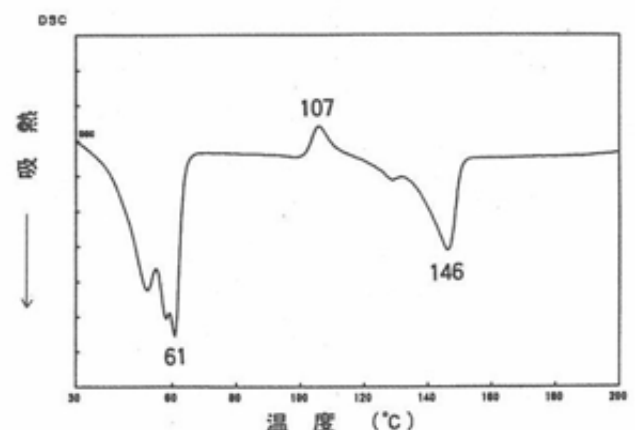
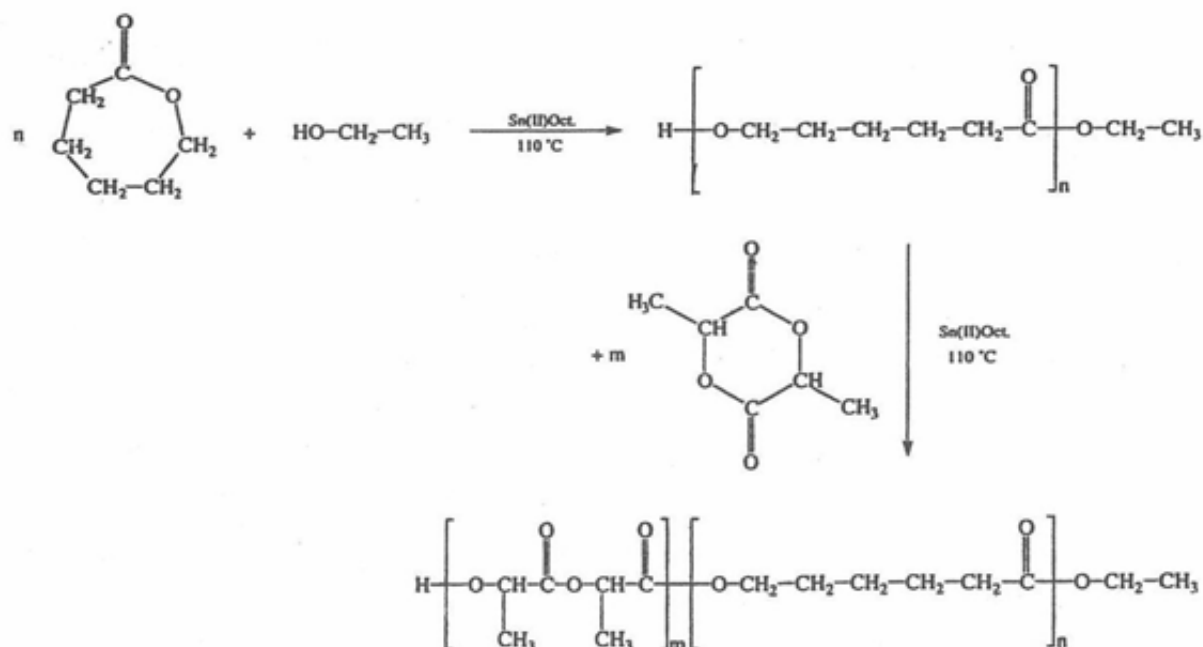


図1. 相容化剤のDSC曲線



Scheme 1. 乳酸/カプロラクトンブロック共重合体の重合スキーム

得られた相容化剤の平均分子量は約2万であった。またDSC測定結果を図1に示す。61℃にポリカプロラクトンの融解のピークが、107℃にポリ乳酸の結晶化のピークと146℃に融解のピークが現れた。このコポリマーは、2つの融解ピークがあることからブロック共重合体になっていることが明らかである。

2.2 熔融紡糸・延伸

(1) ブレンド繊維

高温熔融紡糸装置TN-35 (35mm単軸押出機) を使用して約50texのモノフィラメントを紡糸した。相容化剤として、PLA50/PCL50ブロック共重合体を0.5重量%添加し、PLA/PCL = 90/10、80/20、70/30、60/40、とPLA/PBS = 70/30の配合比で押出機内でブレンドした。また相容化剤を使用しないでPLA/PHB = 80/20のブレンド繊維を紡糸した。ブレンド繊維は、所定の温度、倍率で延伸処理した。

(2) 芯鞘繊維

マルチフィラメント紡糸装置ポリマーメイトV (25mm単軸押出機) を使用して約12texの芯鞘型マルチフィラメントを紡糸した。芯側にPLA、鞘側にPBSを使用した。

2.3 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、強度、伸度、直線弾性率を求めた。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 (株) 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。

2.4 熱特性

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。

2.5 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

ポリ乳酸モノフィラメントについて、サンシャインウエザーメータで照射後の残存強度、分子量の測定を行い、耐候性を評価した。分子量の測定は、高速GPC装置 ((株) 東ソー製HLC-8020) を使用した。溶離液はクロロホルムで、ポリスチレン換算による分子量を求めた。また繊維の断面の電子顕微鏡観察 ((株) 日本電子製JSM5200) を行った。

2.7 加水分解性

ポリ乳酸系芯鞘繊維を70℃の蒸留水中に浸漬した後、強度変化を測定し、加水分解性を評価した。

3. 結果と検討

3.1 相容性

4種類の生分解性樹脂について、相容性（ブレンド可能かどうか）を調べた結果を表1に示す。

表1. 生分解性樹脂の相容性

	PLA	PBS	PCL	PHB
PLA		×	×	○
PBS	×		◎	◎
PCL	×	◎		◎
PHB	○	◎	◎	

押出機：35mm単軸

紡糸温度：190℃

◎：よく混ざる

○：混ざる（20％程度まで）

×：混ざらない

PLAは、他の生分解性樹脂と相容性が悪く、PHBとのみブレンド可能であったが、配合比が20％を越えると混ざらなくなった。

ここでは相容化剤として乳酸／カプロラクトンブロック共重合体を0.5重量％添加するとPLAとPCL、PLAとPBSのブレンドが可能となり、ブレンド繊維が紡糸できた。

3.2 ブレンド繊維

(1) 熔融紡糸・延伸

ブレンド繊維の熔融紡糸条件を表2に示す。

表2. ブレンド繊維の紡糸条件

ブレンド樹脂	PCL	PBS	PHB
紡糸温度 (℃)	190	190	190
相容化剤 (%)	0.5	0.5	無
冷却温度 (℃)	30	30	30
延伸温度 (℃)	70	90	90
延伸倍率	7.0	7.0	7.0

(2) ブレンドの効果

図2にポリ乳酸系ブレンド繊維の物性を示した。すべてのブレンド繊維について、曲げ剛性値

と弾性率が低下し、ブレンドによる柔軟性向上の効果がみられた。しかしPCLやPHBのブレンドは、強度がかなり低下してしまうため、資材用繊維としての使用は困難であると思われる。一方、PBSのブレンド（30％）は、強度の低下はほとんどなく、柔軟性を向上することができた。

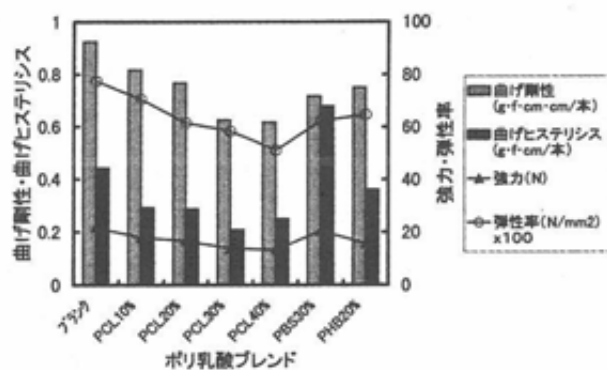


図2. ポリ乳酸ブレンド繊維の物性

(3) PLA/PCLのブレンド

ブレンド繊維の延伸についてはそれぞれの樹脂の熱的性質が重要である。一般に繊維の延伸は、ガラス転移点 (Tg) より高い温度で行われる²⁰⁾。Tg以下で延伸すると、分子運動が活発でない状態で無理に引き延ばすため、糸が白化して糸切れを起こすからである。各樹脂のガラス転移点と融点を表3に示す。

表3. 樹脂の熱特性

	Tg (℃)	Tm (℃)
PLA	60	160
PCL	-60	60
PBS	-32	113
PHB	5	150

PLA系ブレンド繊維は延伸温度は、60℃以上で行う必要があるが、PCLとのブレンドにおいて、ブレンド率が高かったり、延伸温度が高いと糸が熔融切断した。これはPCLの融点が60℃である

ためである。今回の実験で、延伸温度は70℃に設定した。

図3にPLA/PCLブレンド繊維についてX線回折写真を示す。PLA結晶による回折は赤道軸上などに収束し、配向結晶化していることが明らかであるが、一方、PCL結晶による回折はリング状を示し、結晶配向していないことがわかる。このことは延伸の際、延伸温度が高いためPCL分子鎖の流動性があり、分子配向を起こさず変形しているためである。PCL分子を配向させるためには、延伸温度を下げる必要がある。しかし60℃以下ではPLAが延伸により糸切れするため、このPLA/PCLブレンド繊維の良好な延伸処理は非常に困難であると思われる。

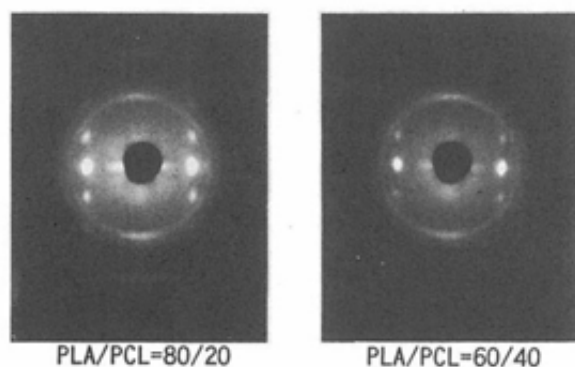


図3. PLA/PCLブレンド繊維のX線回折写真

(4) PLA/PBSのブレンド

図4にPLA/PBS30%ブレンド繊維および

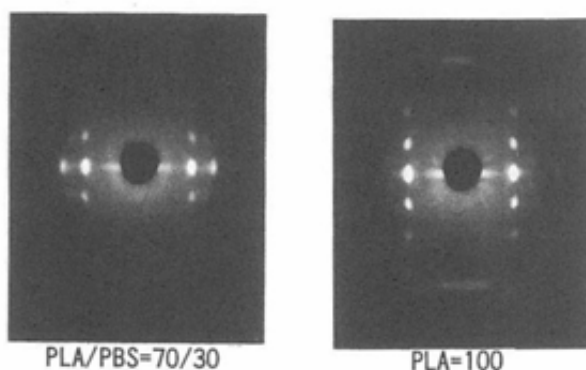


図4. PLA/PBS繊維とPLA繊維のX線回折写真

PLA繊維のX線回折写真を示す。PLA、PBSとも結晶による回折が赤道軸上などに収束し、配向結晶化していることが明らかである。

図5にPLA/PBS30%ブレンド繊維のDSC曲線を示す。113℃にみられるPBSの融解のピークはブレンド延伸することにより約9℃高温にシフトした。このことは、良好な延伸処理により、PBSの結晶配向性がより進んだものと考えられる。

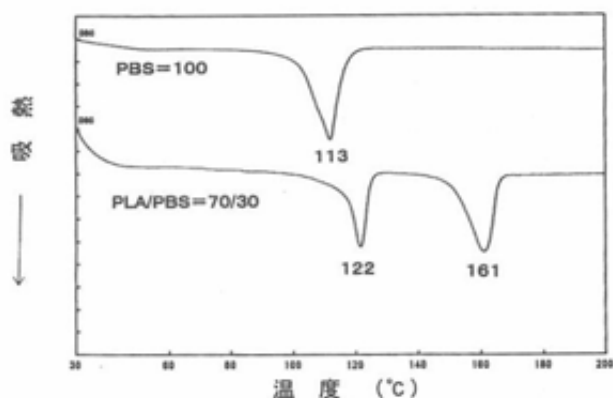


図5. PLA/PBSブレンド繊維のDSC曲線

3.3 耐候性

図6はポリ乳酸モノフィラメントをサンシャインウェザーメータにより促進耐候性試験を行った後の強度変化を示している。

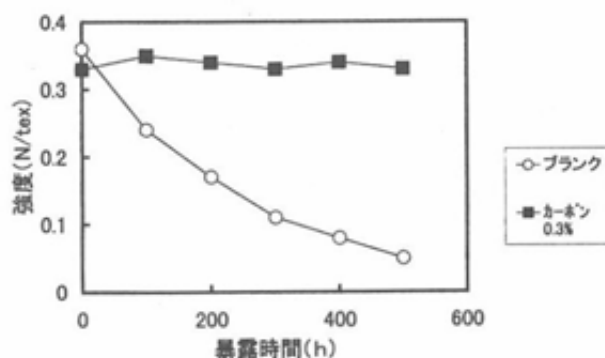


図6. ポリ乳酸繊維の促進耐候性試験

図6より、blankは暴露時間の増加とともに強度が低下し、500時間照射後、強度が1/5になった。すなわちポリ乳酸繊維は紫外線に弱いこと

を示している。一般に紫外線劣化を防ぐために、繊維を着色する方法が古くから知られており、その効果が確認されている²¹⁾。ポリ乳酸繊維において、カーボンブラックを0.3%練り混んで黒に着色した繊維は紫外線劣化による強度低下はなかった。以上のことから、ポリ乳酸繊維を屋外である程度の期間使用する場合は、紫外線劣化を防ぐため着色することが必要である。

光劣化挙動を調べるため、ポリ乳酸繊維（blank）の暴露後のGPC曲線を図7に、繊維断面の電子顕微鏡写真を図8に示す。照射時間の増加に伴い分子量が低下していることより、紫外線により分子の切断が起っていることが明らかである。また500時間照射後の繊維の断面写真は、同心円上の模様が観察された。この模様が何を示すかは現在検討中である。

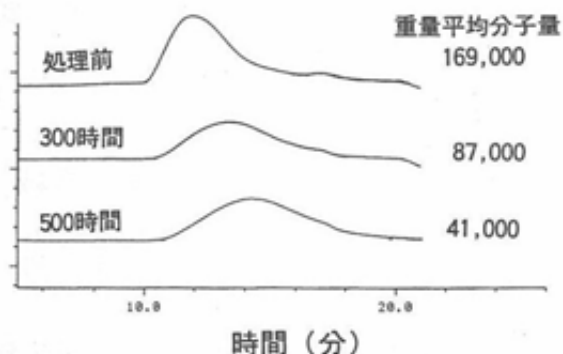
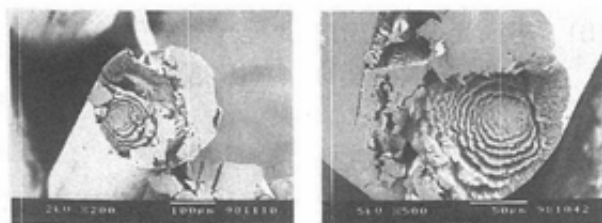


図7. ポリ乳酸繊維（blank）のGPC曲線



500時間照射後の繊維断面（blank）

図8. ポリ乳酸繊維の電子顕微鏡写真（光劣化後）

3.4 芯鞘繊維

芯鞘繊維の紡糸条件を表4に示す。

表4. 紡糸条件

芯/鞘	PLA/PBS
紡糸温度 (°C)	200
巻取速度 (m/min)	200
延伸温度 (°C)	100
延伸倍率	3.8

芯PLA/鞘PBS = 80/20、65/35、50/50、35/65の各配合比において良好に紡糸できた。これらの芯鞘繊維の断面を図9に示す。芯成分は鞘成分に完全に被われていることが確認できた。

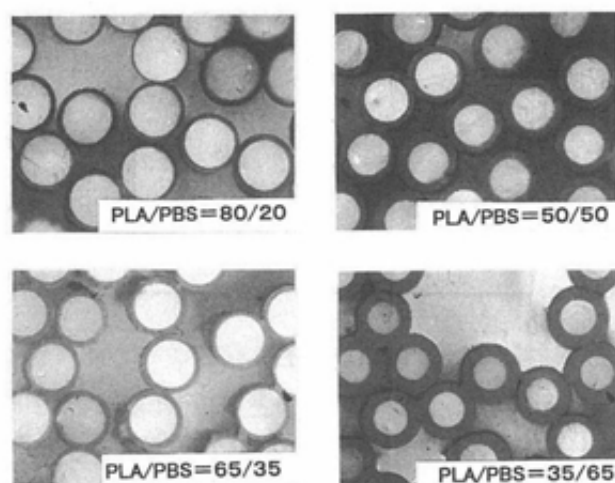


図9. 芯鞘繊維の透過顕微鏡写真

図10は芯鞘繊維の物性を示す。直線弾性率は鞘成分の増加とともに低下した。芯鞘繊維は、ポリ乳酸単独繊維より強度は低下するが、柔軟性の向上がみられた。

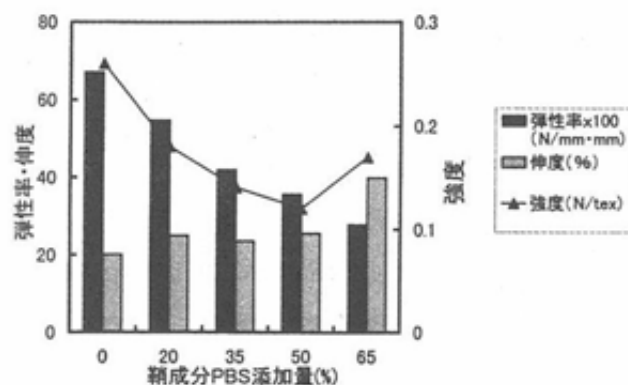


図10. 芯鞘繊維の物性

ポリ乳酸繊維は60℃以上の温水中で急激に加水分解されることが報告されている¹²⁾²²⁾²³⁾。産業資材用繊維として使用する場合、この点が不利となる場合がある。そのため鞘側に加水分解の遅いPBSを使用した芯鞘繊維を製造し、耐加水分解性を測定した。図11は70℃の温水に浸漬後の強度保持率を示している。ブランクは時間の増加とともに強度が低下し、加水分解していることがわかる。しかし芯鞘繊維の場合は鞘成分20%、50%とも、強度の低下はほとんどなく、耐加水分解性が向上したことがわかる。

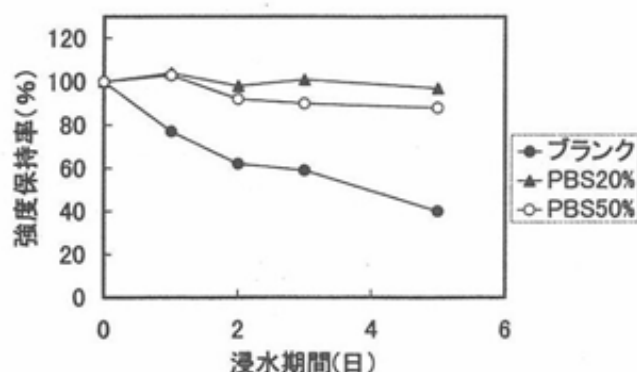


図11. ポリ乳酸の加水分解性

4. まとめ

- (1) 相容化剤として、乳酸／カプロラクトンブロック共重合体を0.5重量%添加することにより、各種のポリ乳酸系ブレンド繊維の紡糸が可能となった。特にポリブチレンサクシネートをブレンドした繊維は強度の低下が少なく、柔軟性が得られた。
- (2) ポリ乳酸に少量のカーボンブラックを添加することにより、大きな強度の低下もなく耐候性を大幅に向上することができた。
- (3) 芯にポリ乳酸、鞘にポリブチレンサクシネートを用いた複合繊維は、ポリ乳酸単独に比べ強度が低下するが、柔軟性及び耐加水分解性が向上した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、相容化剤を合成して

いただいた岐阜大学工学部萩村知之教授、高橋紳矢技官に深く感謝します。

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) 筏, 「生分解性高分子」, 高分子刊行会
- 4) B. Eling, S. Gogolewski, A. J. Pennings, *Polymer*, **23**, 1587 (1982)
- 5) S. Gogolewski, A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1045 (1983)
- 6) T. Mochizuki, M. Hirano, Y. Kanmuri, K. Kudo, Y. Tokiwa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 289 (1995)
- 7) 味岡, 織学誌, Vol. 52, No. 6, 232 (1996)
- 8) 近藤, 織学誌, Vol. 52, No. 10, 2484 (1996)
- 9) 藤巻, 織学誌, Vol. 52, No. 8, 320 (1996)
- 10) 望月, 機能紙研究会誌, No. 31, 11 (1992)
- 11) 西村, 丹羽, 松原, 三河繊維研究資料, **247**, 13 (1996)
- 12) 西村, 丹羽, 小林, 三河繊維研究資料, **248**, 32 (1997)
- 13) 西村, 丹羽, 大野, 小林, 三河繊維研究資料, **249**, 1 (1998)
- 14) 西沢, 「ポリマーアロイとポリマーブレンド」東京化学同人
- 15) 特開平5-105771
- 16) 胡, 篠田, 吉田, 北尾, 高分子論文集, Vol. 52, No. 2, 114 (1995)
- 17) 特開平7-305234
- 18) 特開平10-102323
- 19) P. Veld, E. Velner, P. Witte, J. Hamhuis, P. Dijkstra, J. Feijen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 219 (1997)
- 20) 「繊維の製造・構造及び物性」, 日本繊維機械学会
- 21) 杉浦, 三河繊維研究資料, **235** (1988)
- 22) 玄, 織学誌, Vol. 54, No. 10, 2484 (1998)
- 23) ユニチカカタログ