

## 論文

## 回収PETボトルによるけん縮糸の開発

山本清志\*<sup>1)</sup> 原島勝子\*<sup>1)</sup> 片桐正博\*<sup>2)</sup> 古田博一\*<sup>2)</sup>

Development of crimped filament yarns produced from post-consumer poly(ethylene terephthalate) bottles

Kiyoshi YAMAMOTO, Katsuko HARASHIMA, Masahiro KATAGIRI and Hirokazu FURUTA

**Abstract** Poly(ethylene terephthalate) (PET) pellets produced from post-consumer PET bottles collected for recycling have been used as a component of side-by-side type bicomponent fibers. Crispation of the bicomponent filaments is generated by both the conventional melt spinning and drawing method, and the high-speed melt spinning method. After annealing at free end configuration in a 200 °C oven for 3min, curvature of the crimped filaments obtained by the conventional method decreases markedly. Birefringence and mean refractive index of each component were measured with an interference microscope, and the relationship between structure formation and crispation behavior was investigated.

**Keywords** PET bottle, Crimped filaments, Side-by-side type bicomponent fibers, High-speed melt spinning, Birefringence

## 1. はじめに

使用済み PET ボトルの回収量は飛躍的に増加しており、再生用途の拡大が緊急課題とされている。現状では回収ボトルを分別・洗浄・フレーク化し、ポリマーとして再利用するリサイクルシステムが中心であり、繊維・フィルム等、ボトル用途以外に再生されるケースがほとんどである。また、繊維用途としては、フィラメント糸は再生ポリマーの原料品質に対する要求が厳しいため生産量が少なく、紡績糸が生産量の大部分を占めている状況にある。しかし、リサイクルシステムの整備に伴い再生原料における品質の向上および安定化が進展しており、今後はフィラメント糸を素材とした再生繊維製品市場の拡大が期待できる。

そこで前報<sup>1)</sup>に続き、本研究ではスポーツ製品用ニット市場等に向け、かさ高で伸縮性に富むフィラメント糸の開発について検討する。具体的には回収PETボトルから再生した原料を一成分とするバイメタル型複合紡糸を行い、フィラメント糸におけるけん縮発現性を調べるとともに、繊維構造について解析した。

## 2. 実験

## 2.1 けん縮糸の作製

実験に用いた複合紡糸装置および延伸装置の概要を図

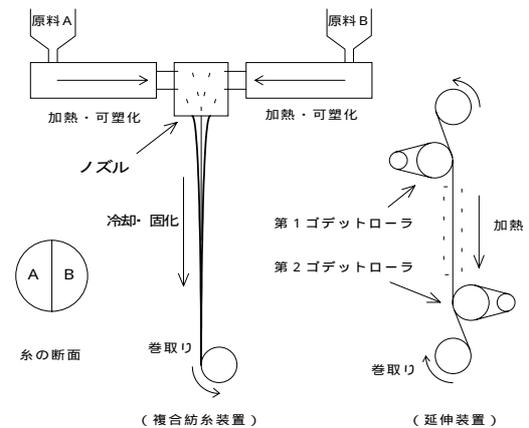


図1 複合紡糸装置および延伸装置の概要

1に示す。回収PETボトルから再生した原料(固有粘度:IV=0.61)をA、PETボトル用バージン原料(IV=0.78)をBとし、それぞれ数時間真空乾燥した後、直径0.6mm、ホール数12のノズルを備えた複合紡糸装置によって、紡糸温度295℃、総吐出量12cc/min(A:B=1:1)の条件で紡糸した。巻取速度範囲は2~7km/minとし、2km/minの紡糸サンプルについては、延伸装置によって延伸温度80℃、第1ゴデットローラ速度80m/min、第2ゴデットローラ速度192m/minの条件で2.4倍に延伸した。紡糸工程または紡糸延伸工程によって得られたけん縮糸に対し、送風乾燥機によって200℃、3分間無緊張状態で熱処理し、けん縮を固定化した。また、再生原料

\*1) テキスタイル技術グループ

\*2) テキスタイル技術グループ(現ニット技術グループ)

の代わりに酸化チタンを含む繊維用バージン原料 (IV=0.62) を A とした複合繊維を適宜試作し、構造解析において A と B を区別するために用いた。

2.2 繊維構造解析

2.2.1 屈折率、複屈折

複合繊維を構成する各成分の分子配向および密度を独立に評価するためには、干渉顕微鏡を用いた局所的測定が有効である<sup>2)</sup>。干渉顕微鏡により得られる複合繊維干渉像の一例とその模式図を図2に示す。複合繊維を構成する各成分は左右均等に配置している。粘度差のある2成分を貼り合せた繊維の断面は、低粘度成分が高粘度成分を包み込んだ形となるため、繊維の中心線では両成分を通過した光による干渉縞となる。そこで後述の図10における染色した繊維断面写真を参考にし、一成分のみを通過した光による干渉縞を得るために中心線から直径の1/4ずらした線上を測定部とした。測定部における干渉縞のシフト量、試料の厚さをそれぞれ  $a$ 、 $y$ 、干渉縞間隔を  $A$ 、測定波長を  $\lambda$  (=550nm, 白色光)、浸漬液の屈折率を  $N$  とし、次式の関係より各成分の屈折率  $n$  を算出した。

$$(a/A)\lambda = (n - N)y \quad (1)$$

複合繊維の断面を直径  $d$  の円形と仮定し、 $y$  を次式より求めた。

$$y = (\sqrt{3}/2)d \quad (2)$$

ポリエステル繊維は一般的には光学的異方体であり、繊維軸に対して平行方向の屈折率と垂直方向の屈折率が異なる。繊維軸に対して平行および垂直方向の偏光下で求めた屈折率をそれぞれ  $n_{||}$ 、 $n_{\perp}$  とし、両者の差から複屈折  $n$  を求め、試料の分子配向を表す指標とした。

$$\Delta n = n_{||} - n_{\perp} \quad (3)$$

また、平均屈折率  $n_{avg}$  と試料の密度  $\rho$  の関係については、Lorentz-Lorenz の式で表される<sup>3)</sup>。

$$n_{avg}^2 = (n_{||}^2 + n_{\perp}^2)/3 \quad (4)$$

$$(n_{avg}^2 - 1)/(n_{avg}^2 + 2) = 4\pi N_a P \rho / 3M \quad (5)$$

ここで、 $N_a$  はアボガドロ数、 $P$  は分子分極率、 $M$  は繰返し構造単位の分子量である。 $(n_{avg}^2 - 1)/(n_{avg}^2 + 2)$  を算出し、測定位置における試料の密度を推定した。

2.2.2 広角 X 線回折像

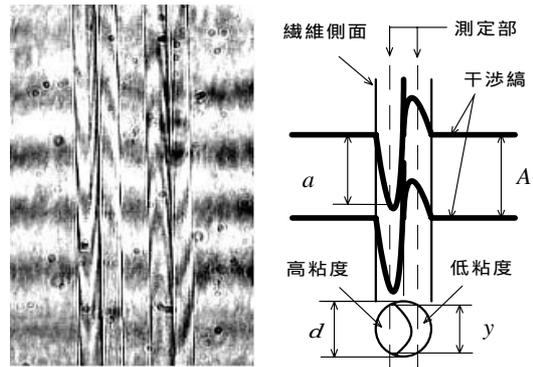


図2 干渉顕微鏡像および模式図

試作したけん縮糸を平行に引き揃えた後、ポリビニルアルコールを主成分とする糊剤で固めて厚さ約 0.5mm の平板状試料を作製し、広角 X 線回折像を撮影した。X 線回折装置 (RINT2300) の出力を 40kv, 200mA とし、グラフィートモノクロメータで単色化した CuK 線を線源として用いた。また、回折像の記録にはイメージングプレートを用いた。

2.3 けん縮糸の特性評価

けん縮糸の形態は実体顕微鏡、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また、けん縮性を簡便に評価するため、吊り下げたけん縮糸に荷重をかけ、可逆的伸縮性を示す範囲内で荷重と伸びの関係を求めた。さらに試作したけん縮糸を分散染料 (C. I. Dispers Blue 142) により常圧、100℃ で染色し、光学顕微鏡で観察した。

3. 結果および考察

3.1 複合繊維のけん縮発現性

巻取速度の増加に伴いけん縮が発現する様子を図3に示す。巻取速度 5km/min 以上でけん縮が発現し、巻取速度が速いほど細かいけん縮糸が得られた。また、巻取速度 2km/min で紡糸したサンプルは 80%、2.4 倍延伸によってけん縮が発現した。図4の写真は再生原料の代わりに低粘度成分として酸化チタン入り原料を用いた複合繊維を延伸後、光学顕微鏡で観察したものである。写真ではけん縮の外側が酸化チタン粒子入りの低粘度成分、内側が高粘度成分となっている。延伸工程における応力-歪履歴挙動が異なり、各成分間に寸法差が生じたためと考えられる。また、後述の図10により、高速紡糸法によるけん縮糸についても同様に高粘度成分がけん縮の内側にあることが確認できる。無緊張下 200℃、3 分間の乾熱処理によるけん縮変化の様子を図5に示す。延伸法の場合はけん縮が著しく細くなった。

3.2 複合繊維の繊維構造

けん縮糸を構成する各成分の繊維構造を干渉顕微鏡で解析した。延伸法および高速紡糸法の場合について、巻

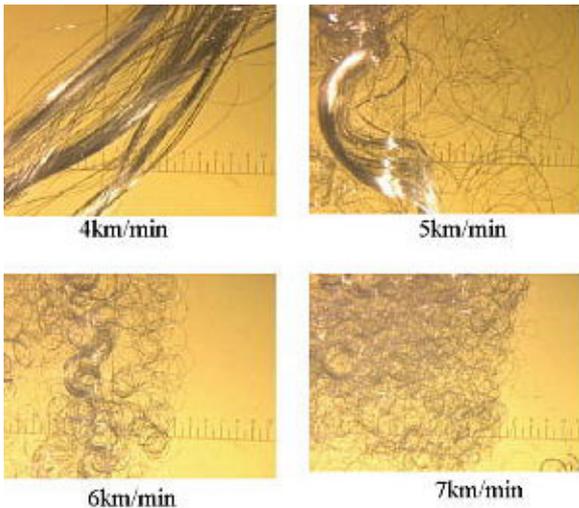
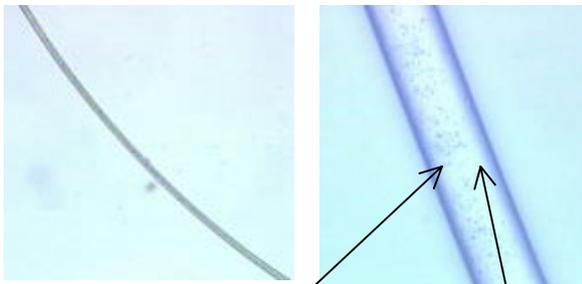


図3 巻取速度とけん縮発現性 (目盛:0.5mm)



(酸化チタン入り低粘度 IV=0.62) (高粘度 IV=0.78)  
図4 酸化チタン入り複合繊維のけん縮

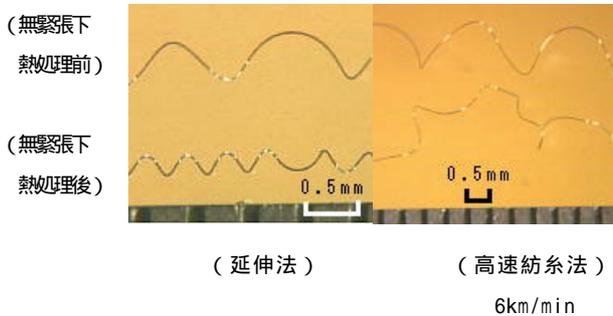


図5 無緊張下熱処理によるけん縮の変化

取速度 2km/min のサンプルと比較した結果を図6, 図7 にそれぞれ示す。延伸法の場合, 延伸処理で増大した複屈折が無緊張下熱処理で減少しており, その減少度、すなわち配向緩和は高粘度成分の方が大きい。非晶領域の配向緩和は繊維軸方向の収縮量と相関性がある<sup>4)</sup>ため、各成分における配向緩和の差が収縮差となり、けん縮が著しく小さくなったものと考えられる。一方、高速紡糸法の場合は、各成分の構造が大きく異なっている。芯鞘型複合高速紡糸で報告<sup>5)</sup>されているとおり、高粘度成分は配向結晶化により繊維構造が形成され、低粘度成分は配向結晶化が著しく抑制されている。また、無緊張下熱処理によって、両成分とも複屈折が増加しており、配向

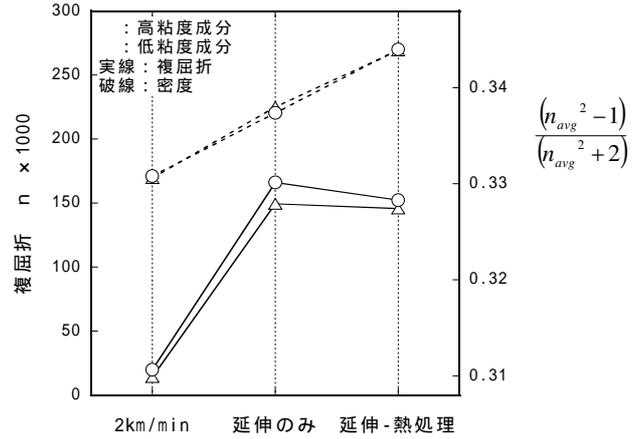


図6 延伸法による複合繊維の構造変化

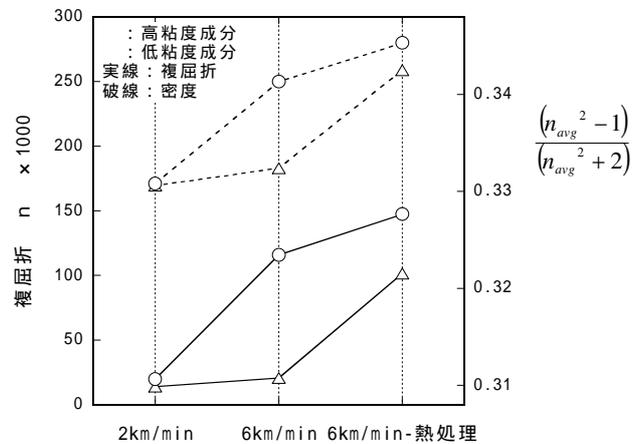


図7 高速紡糸法による複合繊維の構造変化

緩和は認められない。したがって、非晶領域の配向緩和による収縮が生じないため、けん縮の変化が少なかったものと考えられる。

以上により、延伸法の場合は延伸-熱処理工程における配向緩和による収縮差を利用することで、けん縮性を制御できる可能性があり、高速紡糸法の場合は紡糸工程における巻取速度によってけん縮性を制御できる可能性があるといえる。図8に延伸法、高速紡糸法それぞれで試作したけん縮糸における広角X線回折像を示す。延伸法の場合、延伸処理のみでは明瞭な結晶ピークが無く、熱処理後に比較的低い配向性の結晶ピークが現れている。一方、高速紡糸法の場合、6km/minで巻取った段階で高い配向性の結晶化ピーク(高粘度成分)が出ており、熱処理後に比較的低い配向性の結晶ピーク(低粘度成分)が上書きされている様子がみられる。

### 3.3 けん縮糸の特性

延伸法で試作したバイメタル型けん縮糸の伸縮性を図9に示す。けん縮の伸び量は市販の仮撚加工糸よりも大きく、柔らかいけん縮性のフィラメント糸といえる。

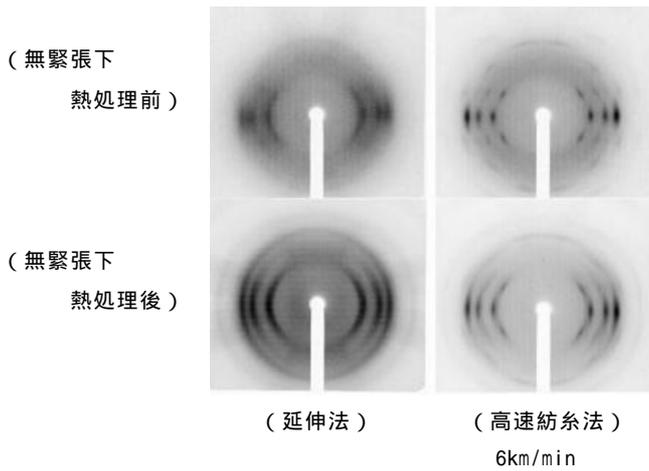


図8 複合繊維の広角 X 線回折像

試作したけん縮糸を常圧，100 で染色し，糸側面と断面それぞれを光学顕微鏡で観察した結果を図 10 に示す。延伸法の場合は両成分とも染まらず，一般的なポリエステル繊維の染色性であることが推測できる。一方，高速紡糸法の場合は低粘度成分のみがよく染まっており，易染性成分を持つポリエステル繊維といえる。

バイメタル型けん縮糸と仮撚加工糸の断面形状の SEM 写真を図 11 に示す。仮撚加工糸では仮撚り工程における加撚作用による繊維断面のつぶれが避けられないが，バイメタル型けん縮糸はノズル形状と同じ円形断面を保っている。

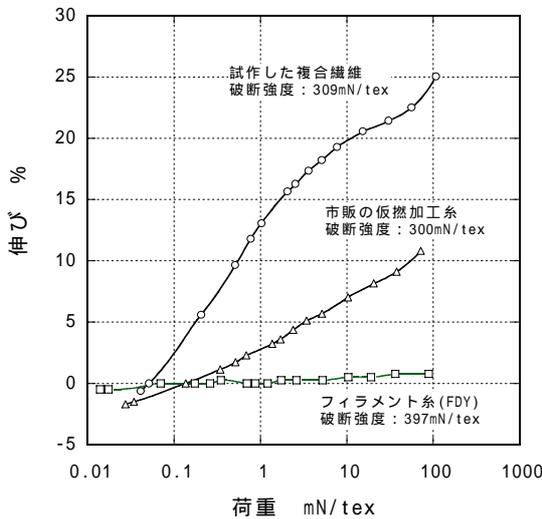


図9 けん縮糸の伸縮性

4. まとめ

回収PETボトル再生原料とボトル用ポリエステル原料によるバイメタル型複合繊維を考え，延伸法および高速紡糸法によってけん縮糸を試作し，けん縮発現性と繊維構造の関係について調べた。延伸法の場合，各成分間の構造に大きな違いはないが，延伸 - 熱処理工程におい

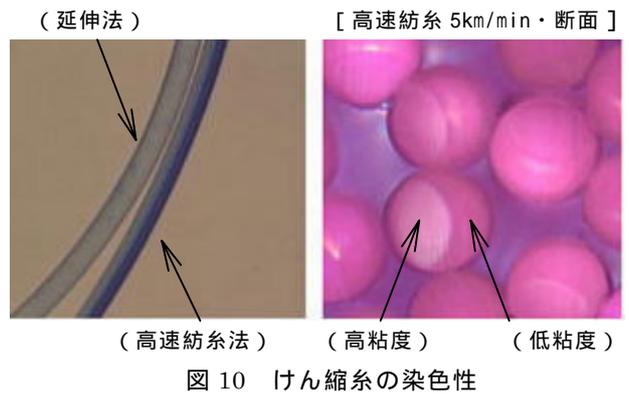


図10 けん縮糸の染色性

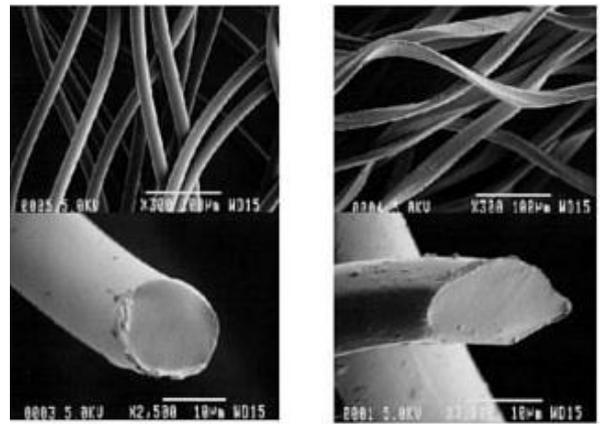


図11 けん縮糸の断面形状

て非晶領域の配向緩和による収縮差を利用し，けん縮性を大幅に制御できる可能性がある。一方，高速紡糸法の場合，低粘度成分の配向結晶化が著しく抑制された構造をとるため，リサイクル成分が染色性に優れたけん縮糸として利用できる可能性がある。また，複合紡糸法で得られたけん縮糸の断面形状は紡糸ノズル孔の断面形状によって制御できる可能性があり，仮撚加工糸との差別化を図る上で有効と思われる。

本研究は東京工業大学鞠谷研究室との共同研究である。

参考文献

- 1) 栗田征彦,片桐正博,山本清志: 東京都立繊維工業試験場研究報告, 48, 1(2000).
- 2) 鞠谷雄士,有川禎昭,高久 明,奥居徳昌: 繊維学会誌, 51, 9, 408 (1995).
- 3) M. F. Vuks: J. Opt. Soc. Amer., 55, 364 (1966).
- 4) 村瀬繁満, 横山 博, 工藤和成: 繊維学会誌, 51, 9, 416 (1995).
- 5) J. Radhakrishnan, T. Kikutani, and N. Okui: Sen'i Gakkaishi, 52, 11, 618 (1996).

(原稿受付 平成 14 年 8 月 1 日)