

## 論文

## 再生ポリエステル原料の改質と複合繊維化

山本清志\*<sup>1)</sup> 片桐正博\*<sup>2)</sup> 宇井 剛\*<sup>3)</sup> 吉野 学\*<sup>3)</sup> 原島勝子\*<sup>4)</sup>

Preparing of Bicomponent Fibers Using Recycled PET Modified with a Chain Extender

Kiyoshi YAMAMOTO, Masahiro KATAGIRI, Tsuyoshi UI, Manabu YOSHINO and Katsuko HARASHIMA

**Abstract** Pyromellitic dianhydride was used as a chain extender to modify the melting properties of recycled poly(ethylene terephthalate) (PET) flakes produced from post consumer bottles. The reaction of chain extension was carried out using a twin-screw extruder under various extrusion conditions. There was a 20% increase in the intrinsic viscosity of modified PET under moderate extrusion conditions. We performed melt spinning of side-by-side type bicomponent fibers consisting of modified and unmodified PETs. The structure of each component in the bicomponent fibers was investigated using an interference microscope. In comparison with the bicomponent fibers consisting of unmodified PETs of different intrinsic viscosities, crimping of bicomponent fibers consisting of modified and unmodified PETs started to appear at lower take-up velocities. Curvature of the crimp appearing in the bicomponent fibers increased with an increasing difference of birefringence between the two components.

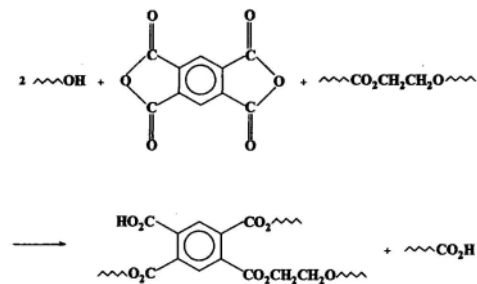
**Keywords** Pyromellitic dianhydride, Chain extender, Recycled PET, Bicomponent fibers, Crimp

## 1. はじめに

マテリアル・リサイクルでの再生ポリエステル繊維の生産量は、使用済み PET ボトルの回収量とともに増加し続けている。しかし、再生工程での分子量 (IV) の低下等、原料としての品質上の問題点を抱えているため、さらなる用途拡大は難しいとされている。現在、製品化は再生原料と新原料との併用で展開しているが、今後の方向としては、製品の高付加価値化と再生原料使用比率の向上を同時に進めていくことが重要と考えられる。前報<sup>1)</sup>にてリサイクル PET を用いた貼り合せ型複合繊維を開発したが、十分な捲縮性を付与するためには高粘度の新品原料を一成分として利用する必要があり、再生原料の使用比率に限界があった。

一方、大規模な設備投資を必要とせずに再生原料を改質して利用するための方法として、鎖延長剤を用いた反応押出 (リアクティブプロセス) 法が提案されている。既にブロー成形や発泡成形等、高い熔融粘度を必要とする成形加工向けに無水ピロメリット酸を活用した報告<sup>2)</sup>が見られ、鎖延長化反応式 (1) が提案されている。

本研究では、2軸押出機内で鎖延長剤によって改質した原料を複合繊維の高粘度成分として利用し、様々な条件で得られた繊維の構造と捲縮性の関係について調べ、再生原料 100% で複合捲縮糸を開発することを試みた。



(1)

## 2. 実験方法

## 2.1 原料改質

再生原料としてウィズペットボトルリサイクル(株)製再生クリアフレークを、鎖延長剤として純正化学(株)製無水ピロメリット酸をそれぞれ用い、(株)池貝製2軸押出機(スクリュー径 30mm, L/D=31.5)で熔融混練しながら反応押出を行った。複合繊維化した際の目印のため、改質原料には酸化チタン粉末を 0.1wt% 練り込んだ。改質原料の分子量変化については、フェノール/テトラクロロエタン溶液にて固有

\*<sup>1)</sup> テキスタイル技術グループ (現八王子分室)\*<sup>2)</sup> テキスタイル技術グループ (現企画調整課)\*<sup>3)</sup> テキスタイル技術グループ (現資源環境科学グループ)\*<sup>4)</sup> テキスタイル技術グループ

粘度 (IV) を測定することにより調べた。また、改質原料の熱安定性等を確認するため、繰返し押出実験を行った。

2.2 複合紡糸

紡糸用原料として利用したものを表1に示す。新品原料は、ユニチカ製 NEH-2050 および NEH-2080 を用いた。紡糸 - 延伸装置および試作条件は前報<sup>1)</sup>と同様とした。

表1 紡糸用原料一覧表

紡糸原料	A 新品 A' 新品	B 再生 B' 再生	C 改質	D 改質
元原料	-	再生 フレーク	再生 フレーク	再生 フレーク
添加量 (wt%)	-	-	0.1	0.2
押出回数	-	1	2	3
分子量IV (dL/g)	0.78 0.88	0.67 0.63	0.65	0.71
高分子鎖	線状	線状	分岐	分岐

2.3 繊維構造解析および捲縮性評価

試作繊維の構造解析は前報<sup>1)</sup>と同様、干渉顕微鏡を用いて行った。また、貼り合せ型複合繊維に発現した捲縮性を評価するため、実体顕微鏡でフィラメントを観察した。図1のようならせん形態を持つ部位を探し、5~10のサンプル数で、らせん半径  $a$  とらせんピッチ  $p$  をそれぞれ測定し、らせんの一般式である(2)式によって曲率半径  $\rho$  を求めた。

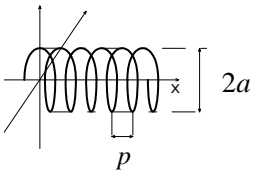


図1 複合繊維に発現したらせん形態

$$\rho = a + p^2 / (4\pi^2 a) \quad (2)$$

3. 結果及び考察

3.1 鎖延長化

未乾燥の再生 PET フレークに無水ピロメリット酸を添加し、2軸押出機内で反応押出を行った場合は、原料が著しく褐色化し、反応効率の低いものしか得られなかった。これは再生フレークに含まれた水分によって無水ピロメリット酸の酸無水物基が開環し、PET との反応性が失活したためと考えられる。そこで、予め棚式送風乾燥機にて110℃で3時間乾燥した再生フレークを用いて反応押出を行ったところ、褐色化が解消されるとともに改質効果も著しく向上した。再生フレークを上記条件で乾燥した際の反応押出結果を図2に示す。ここでは無水ピロメリット酸は1回目の押出時のみに添加しており、2回目以降は単なる繰返し押出テストとしている。1回目の押出結果において、再生フレークの分子量は、無水ピロメリット酸の添加量とともに増加することを確認した。ただし添加量が0.3wt%を超えると、熔融張力の増

加とともにダイスウェルが著しく大きくなり、曳糸性が急に悪化したため、通常の熔融紡糸成形装置で紡糸することは困難と判断した。反応式(1)によれば、分岐とともに架橋反応が生じる可能性があるが、0.3wt%添加したサンプルにおいてフェノール/テトラクロロエタン溶液に対する不溶性成分の存在は認められなかったため、改質原料に不均一なゲルを生成していることは無いといえる。また、図2の改質原料において、押出2回目以降は分子量が減少していく様子が見られることから、改質反応は1回目の押出で完了し、それ以降熔融状態を繰り返しても、鎖延長化反応が進行することはないと思われる。

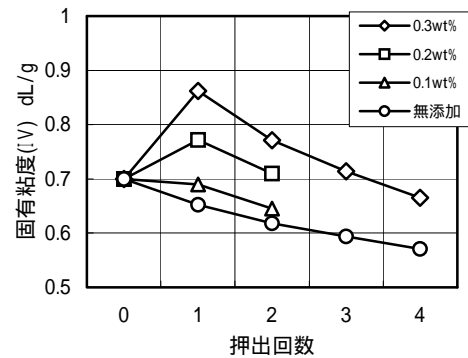


図2 改質効果と繰返し押出結果

3.2 改質原料の繊維化

表1における4種の原料について、それぞれ単一原料で熔融紡糸を行った結果を図3に示す。未改質原料であるAとB'については5km/min以上の巻取速度域で高度に配向した繊維が得られた。一方、改質原料のCとDにおいては、無水ピロメリット酸の添加量とともに限界巻取速度が低下し、複屈折の最大値も減少した。既に鎖延長化実験にて確認したが、反応式(1)により改質原料に分岐が形成され、熔融時の特性が大きく変化したことによるものと考えられる。ブロー成形や発泡成形の場合、熔融粘度の低いPETのような原料は成形しにくい。無水ピロメリット酸による改質は好都合と考えられる。しかし熔融紡糸の場合、無水ピロメリット酸による改質は明らかに紡糸成形性、特に曳糸性に悪影響を及ぼしている。

改質原料を用いた場合の繊維構造形成についてさらに調べるため、紡糸 - 延伸法によって得られた繊維の複屈折を測定した。原料A, B, Dについて、それぞれ2km/minで巻き取った繊維を80~200℃の温度範囲で2.5倍延伸した繊維の複屈折を図4に示す。同一延伸条件で比較すると、未改質の線状原料よりも、分岐を持った改質原料の方が配向しにくい結果となった。分岐構造が延伸による分子配向を妨げているものと思われる。ただし、延伸温度を高くすることによって、改質原料の複屈折は上昇し、線状原料の値に近づくこと

は確認できた。

図3および図4の結果より、改質原料を単独で利用した場合、紡糸・延伸法によれば実用レベルの分子配向度を持った繊維を製造できる可能性はあるが、未改質の線状原料より優れた高強度高弾性繊維を製造することは難しいといえる。

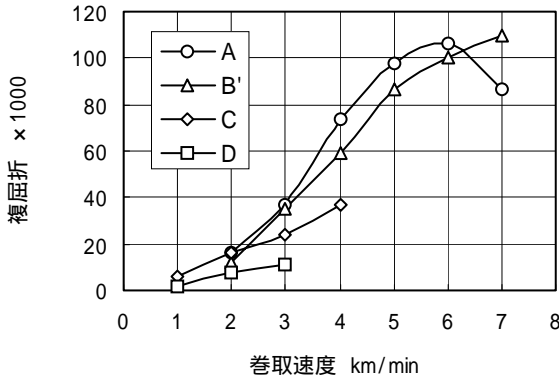


図3 巻取速度と繊維配向度の関係

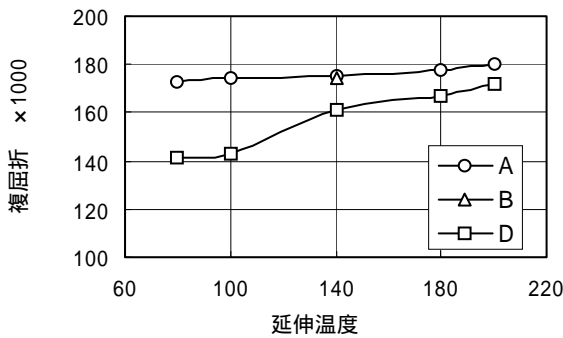


図4 延伸温度と繊維配向度の関係

### 3.3 改質原料を用いた複合紡糸

貼り合せ型複合繊維においては、その特徴が捲縮性にあるため、絶対的な繊維配向度の高さよりも、2成分間の伸縮特性の差の方が重要となる。まずは分子量の高い新品原料 A と分子量の低下した再生原料 B' を貼り合せた複合繊維 A/B' における、巻取速度と複屈折の関係を図5に示す。単独紡糸の場合と比較すると、高粘度成分の配向度が促進される一方、低粘度成分の配向度は抑制され、巻取速度 5km/min 以上の領域ではその差が著しく広がる結果となった。この現象については、複合紡糸における繊維構造形成の特徴として報告されている<sup>3)</sup>。また、この場合は巻取速度 5km/min 以上の領域で捲縮が発現した。

続いて新品原料 A と改質原料 D を貼り合せた複合繊維 A/D における、巻取速度と複屈折の関係を図6に示す。巻取速度 4km/min 以下の領域では新品原料 A の配向度が著しく抑制されている。分子量の比較では新品原料 A が改質原料 D より少し大きいものの、溶解張力は改質原料 D のほうが大

きいためと考えられる。4km/min を超えた巻取速度では改質原料 D の配向度が飽和する一方、新品原料 A の配向度が急増して改質原料 D の配向度を上回る結果となった。原因は明らかではないが、PET の高速紡糸成形時に見られるネッキング現象が関与している可能性が高い。また、複合繊維 A/D の場合は、4km/min 以上の巻取速度で捲縮が発現した。複合繊維 A/B' の場合よりも低い巻取速度で捲縮が発現していることから、高速巻取装置を要せずに捲縮糸を製造できるメリットがあると思われる。

得られた捲縮糸の実体顕微鏡写真を図7に示す。酸化チタン粉末を練り込んだ原料 D が、常に捲縮カーブの内側に配置しており、A/D の組合せにおいて高粘度成分としての役割を果たしていることがわかった。未改質の再生原料同士を組み合わせた複合繊維の場合、両成分ともに低粘度原料となるため、2成分間の粘度差を安定して確保することが難しく、良好な捲縮糸を得ることが困難であった。そのため、前報<sup>1)</sup>では、一成分に分子量の高い新品原料を使わずを得なかったわけであるが、今回検討した図6、7の結果により、改質原料 D を新品原料 A の代わりとして利用することができると思われる。

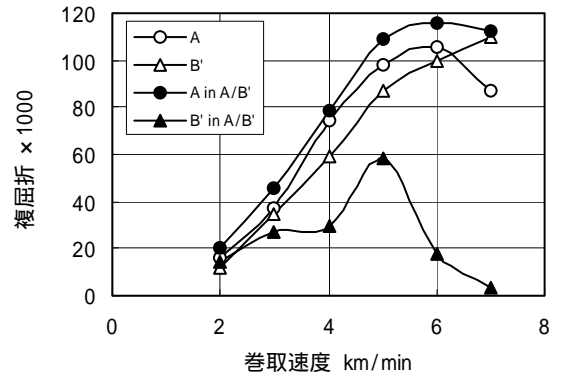


図5 複合繊維における繊維構造形成(未改質/未改質)

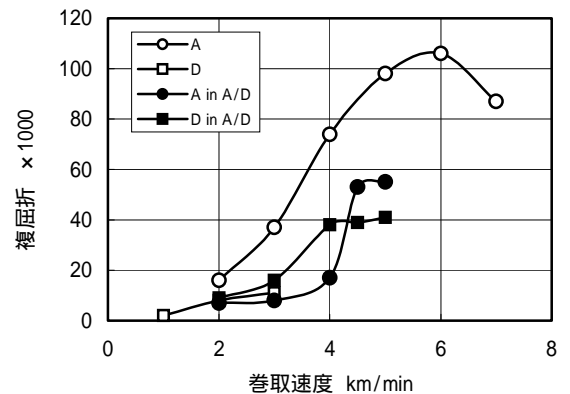


図6 複合繊維における繊維構造形成(改質/未改質)

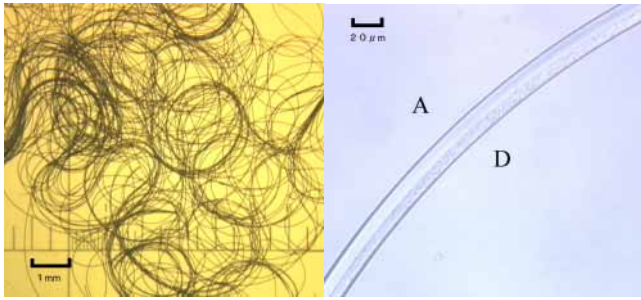


図7 改質 / 未改質原料による複合繊維  
(巻取速度 5km/min)

### 3.3 改質 / 未改質原料による複合繊維と捲縮性

貼り合せ型複合繊維の捲縮性評価は様々な観点から行われている。ここではまず基本的な捲縮の曲率に注目し、繊維構造との関係を調べた。複合繊維として貼り合せた状態にある2成分間の収縮特性が異なるほど、複合繊維における捲縮の曲率半径が小さくなることは予測できる。しかし、複合糸の場合、製糸工程において2成分間の相互作用を考慮する必要があるため、貼り合せた状態のままそれぞれの収縮特性を把握することは困難である。そのため、収縮特性との関連性が期待でき、なおかつ各成分の値を独立に測定することが可能な複屈折の差を求めることによって、捲縮の曲率半径との相関性を調べてみた。表1の紡糸用原料を組み合わせて同一の紡糸・延伸条件(巻取速度 2km/min の糸に対する 140 , 2.5 倍延伸) で試作した捲縮糸について、各成分間における複屈折の差と捲縮の曲率半径の関係を図8に示す。図中の添え字は捲縮の内側に配置した成分を左側に、外側に配置した成分を右側に記している。複屈折の差が大きいほど、曲率半径は小さくなり、細かい捲縮糸が得られる結果となった。A/B と D/B を比較すると新品原料 A 成分の代替として改質原料 D が利用でき、再生原料 100%で捲縮糸を製造できるものと思われる。

貼り合せ型複合繊維における捲縮性のもうひとつの特徴

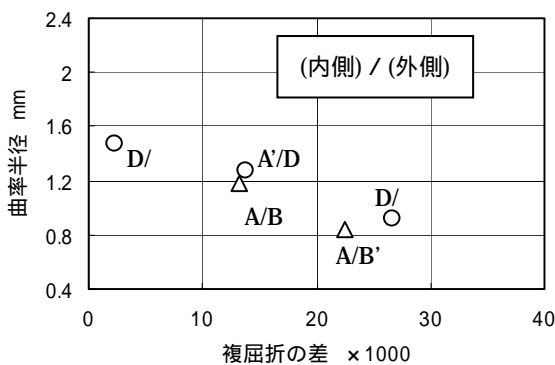


図8 複合繊維各成分間における複屈折の差と捲縮曲率半径の関係

として、特定の熱処理条件での残留歪みの開放による捲縮の促進顕在化が挙げられる。この特性を生かし、製織あるいは製編後の熱処理によって複合繊維の捲縮性を促進させ、独特の風合いの生地を得るものである。図8に示した D/B 複合繊維においても、95 沸騰水中に2分間浸漬することによって捲縮がより細くなることが確認できた。熱処理前後の捲縮糸の変化を図9に示す。

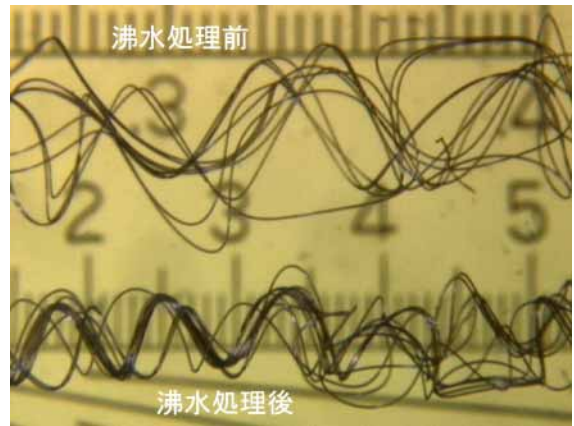


図9 熱処理による捲縮性の変化

## 4. まとめ

無水ピロメリット酸を鎖延長剤として微量添加し、再生 PET 原料の分子量を増加できることを確認した。しかし、改質により溶融張力は増加したが、紡糸成形性、特に曳糸性が悪化し、改質原料単味では高強度高弾性繊維を製造しにくいことがわかった。

一方、改質原料の高い溶融張力を生かし、貼り合せ型複合繊維の一成分として利用することを試み、得られた繊維の構造と捲縮特性を調べた。その結果、改質原料は、捲縮特性に対して新品原料と同等の役割を果たしており、再生原料 100%の複合捲縮糸を製造できる可能性があることがわかった。

本研究は東京工業大学鞠谷研究室との共同研究として実施した。

### 参考文献

- 1) 山本清志, 原島勝子, 片桐正博, 古田博一: 東京都立産業技術研究所研究報告, No.5, 109(2002)
- 2) L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, D. Acerno: Polymer, 41, 6825(2000)
- 3) 鞠谷雄士, 有川禎昭, 高久 明, 奥居徳昌: 繊維学会誌, 51, 9, 416(1995).

(原稿受付 平成 16 年 8 月 9 日)