

論文

ゼロ・エミッション化に向けた減量加工系の開発

山本 清志* 藤田 茂*

Preparation of Bicomponent Fibers for Achieving Zero-emissions in Weight-reducing Treatments

Kiyoshi Yamamoto*, Shigeru Fujita*

Synthetic fibers consisting of polyester and block copolymer were prepared to achieve zero emissions in weight-reducing treatment of polyester fabrics. Since styrene-ethylene/propylene-styrene block copolymer is soluble in d-limonene, which is used for recycling of polystyrene foam, a high-flow type of the block copolymer was used as a removable component in the fibers. Melt spinning of polymer blend fibers consisting of polyester and the block copolymer was not viable at an appropriate volume ratio of the two polymers due to the lack of spinnability, while high-speed melt spinning of bicomponent fibers consisting of the same components was achievable. Birefringence and density of the polyester component in the bicomponent fibers increased with increasing take-up velocity, and shrinkage of the fibers drastically decreased at a take-up velocity of 5 km/min.

キーワード：減量加工、リモネン、ブロックポリマー、複合繊維、高速紡糸

Keywords : Weight-reducing treatment, Limonene, Block copolymer, Bicomponent fibers, High-speed melt spinning

1. はじめに

付加価値の高いポリエステル繊維製品、特に新合繊等の製造において、生地に対してアルカリ減量加工を施すことがあるが、この工程ではポリエステル繊維の分解廃液が発生するため、環境への負荷が懸念されている（図1参照）。

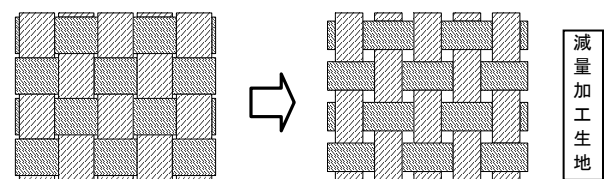
一方、別の減量加工方法として、予めポリエステルと他種ポリマーから成る繊維を製造し、生地にした後に特定の溶剤によって他種ポリマー成分のみを選択的に溶解除去する手法がある。代表的な繊維形態としては、ポリマーブレンド繊維や芯鞘型複合繊維等を挙げることができ、この時に除去したポリマーと溶剤を分離するプロセスを組み込むことによって、減量加工工程のゼロ・エミッション化が可能になる（図2参照）。

本研究では近年発泡スチロールで実用化された「リモネンリサイクル」⁽¹⁾の適用を視野に入れ、リモネンに溶解するポリマーとポリエステルの2成分からなる繊維の開発を進めることによって、減量加工工程のゼロ・エミッション化に向けた取り組みを行う。

2. 実験

2.1 原料 繊維用原料としてポリエチレンテレフタレート（PET）[ユニチカ（株）製 MA-2103（固有粘度：0.68）]、溶解除去用原料としてポリスチレン（PS）[PS ジャパン（株）製 HH203（高強度）、679（良流動）] およびスチレンー（エ

*八王子支所



(熱アルカリ水溶液での処理)



図1. ポリエステル繊維のアルカリ減量加工
(上図) 生地の減量化 (下図) フィラメントの減量化

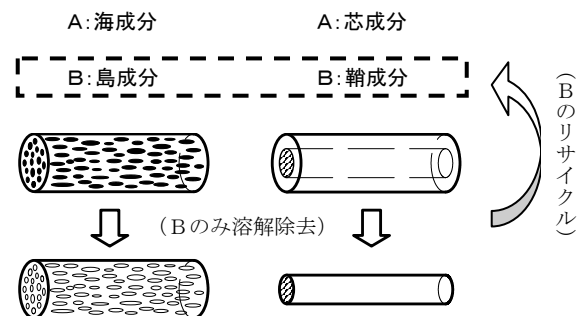


図2. 溶解除去方法によるゼロ・エミッション化
(左図) ポリマーブレンド繊維 (右図) 芯鞘複合繊維

チレン/プロピレン) スチレンブロック共重合体 (SEPS) [(株) クラレ製セプトン 2002] を用いた。PS はポリマーブレンドの曳糸性評価に高強度タイプの HH203 を用い、複合紡糸には良流動タイプの 679 を用いた。

PS は平均分子量に依らず曳糸性は良好であるが、SEPS は熱可塑性エラストマーとしての用途が一般的であり、市販されているグレードの多くは曳糸性が悪い。SEPS の曳糸性を良好にするには、スチレンブロックとエチレン/プロピレン共重合体ブロックそれぞれのドメインが消失し、無秩序状態となる温度まで上げる必要がある。実験で使用した SEPS は、予備実験にて約 290℃ で曳糸性が良好になることを確認した。

2. 2 曳糸性評価 ポリマーブレンドの試作と曳糸性のスクリーニングを行うため、スクリュー径 30 mm の 2 軸押出装置 [(株) 池貝 PCM-30] を使用した。熔融ブレンドした樹脂が自然落下する様子を観察し、曳糸性について○、×で判定した (図 3 参照)。

原料の配合比については、アルカリ減量加工での体積減量率が 30 % 程度になることを考慮し、PET が 70 % 程度の領域を中心に定めた。押出条件については、シリンダー温度を最高 295℃ に設定し、原料フィード量を適宜調整した。このときのスクリューは混練部を 2 箇所有する構成とし、回転数を 150 rpm とした。

2. 3 複合紡糸 熔融複合紡糸機と高速巻取機を組み合わせた試験装置 (東工大鞠谷研究室保有) を利用し、芯成分を PET、鞘成分を PS または SEPS とする同心円状の芯鞘複合繊維を試作した (PET/PS または PET/SEPS)。複合ノズルはシングルホールで断面が円形のものを用い、各成分の供給は芯鞘体積比 7/3 で総吐出量を 5 cc/min とした。また PET 単味に相当する繊維を試作するため、固有粘度が約 0.60 の PET 原料を用い、芯鞘同一原料 (体積比 5/5) での複合紡糸を行った (PET/PET)。熔融紡糸におけるシリンダー温度は、PET を処理する場合は最高 275℃、SEPS と PS を処理する場合は最高 240℃ に設定し、芯鞘複合ノズルの温度は 290℃ とした。

2. 4 繊維物性および溶解性評価 複合繊維の熱収縮特性を評価するため、試作したフィラメントを繊維長 120 mm に切断して 94℃ の沸騰水中に 2 分間浸漬し、その後室温にて繊維長 L を測定した。測定はサンプル毎に 5 本以上のフィラメントに対してそれぞれ行い、平均値 L_a を採用した。沸水収縮率は、式 $\{(120-L_a)/120\} \times 100$ (%) にて算出した。

鞘成分の溶解性を調べるため、試作した複合繊維を 40℃ に保温したリモネン [ヤスハラケミカル (株) D-リモネン] に浸漬し、鞘成分のみがリモネンに溶解すると仮定して、溶解前後の重量変化から複合繊維の体積減少率を算出した。このとき PET、PS、SEPS の密度をそれぞれ 1.38、1.05、0.91 g/cm³ とした。

鞘成分を除去した複合繊維と、PET/PET の屈折率を干涉顕微鏡 (東工大鞠谷研究室保有) で測定し、複屈折と密度

を算出した。繊維密度は、屈折率から求めたローレンツ密度に係数 4.049 g/cm³ を乗じて求めた⁽²⁾。

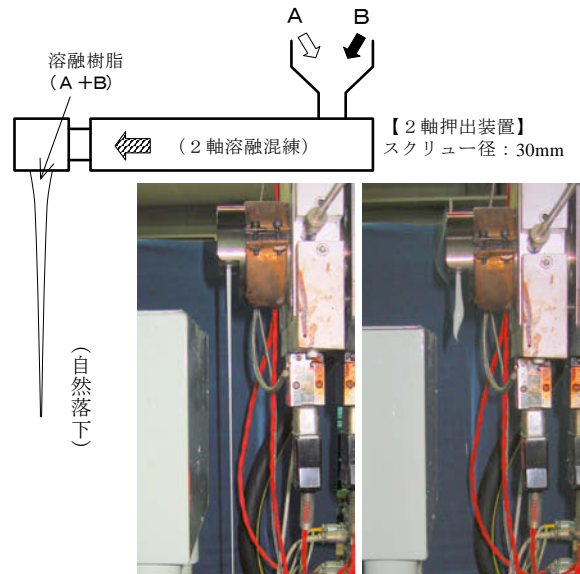


図 3. ポリマーブレンドの曳糸性評価
(写真左) 曳糸性良好 (○) (写真右) 曳糸性不良 (×)

3. 結果および考察

3. 1 ポリマーブレンドの曳糸性 繊維用原料の PET と、リモネンで溶解除去予定の原料である PS または SEPS を 2 軸押出機によって熔融ブレンドし、曳糸性評価を行った。各配合比での評価結果を表 1 に示す。PET と PS の 2 成分ブレンドでは、PET/PS 体積比が 88/12 である時のみ曳糸性良好であったが、これより PS の体積分率が増加すると極端に悪化する結果となった。

PET と SEPS の 2 成分の場合は、PET/SEPS 体積比が 86/14 と 51/49 で曳糸性良好であり、73/27 と 62/38 で悪化する結果が得られた。PET/PS と同様に PET 体積分率の増加によって曳糸性は悪化するものの、SEPS 体積分率が 50 % 近くで曳糸性が再び良好に転じる点に違いがみられる。

PET/PS/SEPS 体積比が 65/24/11 である 3 成分ブレンドは、SEPS を相容化剤として利用したものであるが、曳糸性の改善には至らない結果であった。

以上の結果により、海島タイプのポリマーブレンド繊維が製造可能となるのは、PET が体積分率で約 90 % 以上、つまり減量率では 10 % 未満の場合に限定される。溶解成分に SEPS を利用すれば PET 体積分率が 50 % 以上で繊維化できるが、この場合は PET 成分が島を形成し、SEPS 溶解後は PET 短繊維の集合体が残留すると予想され、多孔質の PET 繊維にはならない。減量加工原糸には 30 % 程度の体積減少率を要求されるため、PET/PS、PET/SEPS いずれの組み合わせにおいても所望の体積比で曳糸性が良好となるポリマーブレンドを作製するのは極めて難しいと考えられる。

表1. ポリマーブレンドの曳糸性評価結果

PET vol%	PS vol%	SEPS vol%	樹脂温度 °C	曳糸性
44	56	-	266	×
54	46	-	266	×
65	35	-	266	×
76	24	-	266	×
88	12	-	266	○
51	-	49	295	○
62	-	38	295	×
73	-	27	295	×
86	-	14	295	○
65	24	11	295	×

3. 2 芯鞘複合繊維化 ポリマーブレンドの場合とは異なり、芯鞘複合紡糸では各成分単独での曳糸性が良好であれば、芯鞘比率を問わず繊維化できるはずである。PET/SEPS、PET/PS それぞれの組合せにて PET を芯とする芯鞘複合紡糸を行った際の巻取速度に対する PET 成分の複屈折変化を図4に示す。比較としてPET/PETの結果も併せて示す。いずれの組み合わせの複合紡糸においても 7 km/min で巻き取ることができたが、同一巻取速度において PET/PS 中の PET は常に PET/PET よりも著しく低い複屈折となり、一方の PET/SEPS 中の PET は 7 km/min 未満で PET/PET よりも高い複屈折を示している。PET と他種のポリマーとの複合繊維を溶融紡糸する場合は、各成分間の固化温度の違いがそれぞれの繊維構造形成に大きな影響を及ぼすことが報告され、そのメカニズムも解明されている⁽³⁾。

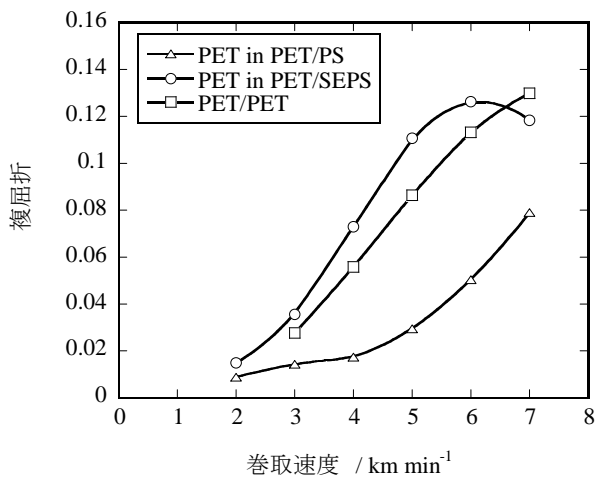


図4. 複合繊維中 PET 成分の複屈折変化

溶融紡糸におけるポリマー原料の固化温度は、ガラス転移温度 T_g と溶融粘度の活性化エネルギー（温度依存性） ΔE によって決定される。PS と PET に加え、ポリプロピレン (PP) とポリエチレン (PE) の T_g と ΔE の引用値を表2に示す。PS のような非晶性ポリマーの固化はガラス転移によ

って起きるが、結晶性ポリマーは結晶化によって固化するため、紡糸条件によって固化温度が変わる。そのため T_g だけではなく溶融粘度の温度依存性を示す ΔE にも注目する必要がある。表2に示した各ポリマーの固化温度についていえば、PS が最も高く、次に PET が続き、PP や PE はさらに低くなり、この順位は 7 km/min 以下の巻取速度で変わることはない⁽³⁾。

表2. 主要ポリマーの T_g と ΔE ⁽³⁾

	T_g (°C)	ΔE (kJ/mol)
PS	100	79~100
PET	70	27~44
PP	-20	14~27
PE	-70	31

T_g : ガラス転移温度、 ΔE : 溶融粘度の活性化エネルギー

PS は PET に対して相対的に固化温度が高いため、PET/PS の複合紡糸線路上においては、先に固化した PS 成分に応力が集中し、一方の PET 成分では配向緩和が生じて PET 単独紡糸の場合よりも複屈折が低下する。逆に PP や PE のようなオレフィン系ポリマーは PET よりも固化温度が低いため、先に固化した PET 成分に応力が集中し、その結果 PET 単独紡糸の場合よりも高い複屈折になる⁽³⁾。SEPS は、PET よりも固化温度が高いスチレンブロックと、固化温度の低いオレフィンブロックによって構成されているため、各ブロックの比率によっては固化温度が PET よりも低くなると考えられる。図4に示された、PET/SEPS 中の PET の複屈折が PET/PET よりも高くなる結果によれば、実験で用いた SEPS の固化温度が PET よりも低いと推定できる。

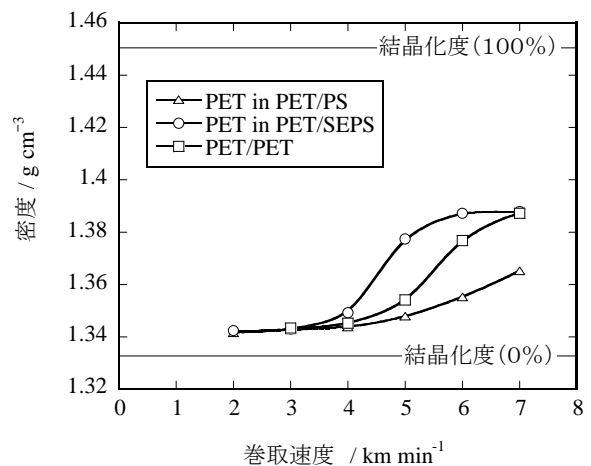


図5. 複合繊維中 PET 成分の密度変化

図5に複合繊維 PET 成分の巻取速度に対する密度変化を示す。密度から結晶化度を推定できるが、ここでも PET/PS 中の PET は、同一速度で巻き取った PET/PET よりも結晶化

度が低く、これに対して PET/SEPS 中の PET は PET/PET よりも高い結晶化度になっていることがわかる。

図 4 と図 5 の結果から、PET/SEPS 中の PET は、PET 単独の場合よりも低い巻取速度で配向結晶化して繊維構造を形成していることがわかるが、これは熔融複合紡糸における SEPS 成分の固化温度が PET 成分よりも低いため、PET 成分に応力が集中し、それによって繊維構造形成が促進したと考えられる。

減量加工においては繊維の寸法安定性が重要となる。図 1 のように繊維径が減少して生地適切な隙間が発生するが、後加工で繊維自体が収縮すると隙間が再び消失し、風合いの調整が効かなくなる。図 6 に巻取速度に対する各複合繊維の沸水収縮率変化を示す。PET/PS 複合繊維については、巻取速度を上げてても収縮率が数%未満になることは無く、リモネンで PS 成分を溶解除去しても、その後の後加工で生地の寸法が変化し、微妙な風合いを制御するが難しくなることが予想される。一方、PET/SEPS 複合繊維は、巻取速度 5 km/min 以上で収縮率が急激に低下し、ほぼ縮まない繊維となるため、高速紡糸で製造することによって減量加工用として適切な原糸になり得る。

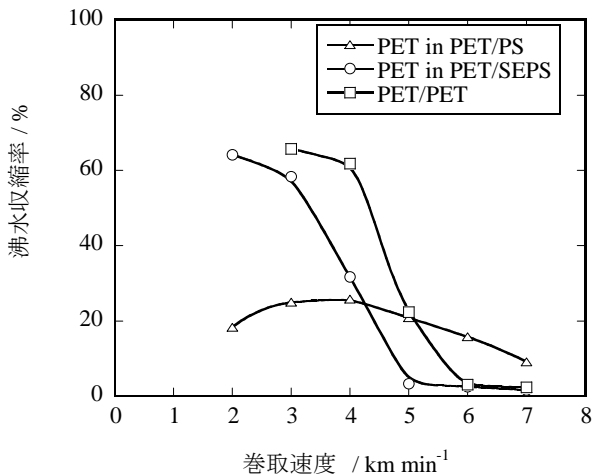


図 6. 複合繊維の沸水収縮率変化

巻取速度 6 km/min で試作した複合繊維 PET/PS と PET/SEPS を、40℃に保温したリモネンに浸漬した際の繊維体積減少率を図 7 に示す。複合化した PS 成分または SEPS 成分の繊維中体積分率は 30%であり、それぞれ 15 分浸漬することによってほぼ完全に除去できることがわかる。リモネンに対する溶解速度については、エチレン/プロピレン共重合体ブロックを有する分だけ SEPS の方が PS よりも遅くなることが予想されるが、PS との違いはほとんど見受けられない結果となった。

図 8 に巻取速度 6 km/min で試作した複合繊維 PET/SEPS を 40℃のリモネンに 15 分浸漬する前後の繊維側面写真を示す。浸漬前後の直径変化から、繊維が縮まずに体積減少していることを確認できる。

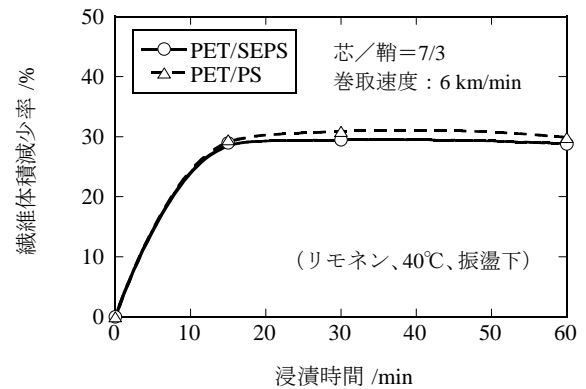


図 7. リモネンによる複合繊維軸成分の溶解性

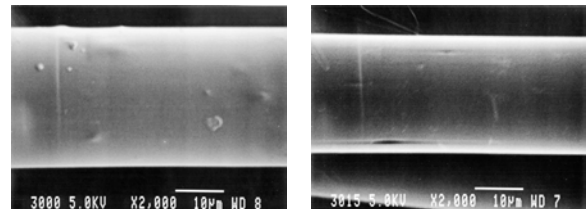


図 8. 溶解前後のフィラメント径変化
PET/SEPS (芯/鞘=7/3)、巻取速度：6 km/min
リモネン 40℃、15 min
(写真左) 溶解前直径：28.9 μm (写真右) 溶解後：24.5 μm

4. まとめ

ポリエステル繊維アルカリ減量加工の代替手段として、複合繊維の 1 成分をリモネンで溶解除去し、除去成分を同一用途にリサイクルする減量加工方法について検討した。PET/SEPS 芯鞘複合繊維を高速紡糸で製造することによって寸法安定性の高い繊維が得られ、減量加工工程におけるゼロ・エミッション化の実現可能性を見出した。

本研究は、東京工業大学有機高分子物質専攻鞆谷研究室と連携して行ったものである。

(平成 20 年 7 月 4 日受付, 平成 20 年 8 月 8 日再受付)

文 献

- (1) 渡辺春夫：「家電業界の環境負荷低減への取り組み」、資源と素材, Vol. 117, No. 9, pp. 697-701(2001)
- (2) J. Shimizu and T. Kikutani, "Polyester 50 years of Achievement, Ed. J. Hearle", p.166 (1993)
- (3) 鞆谷雄士, 有川禎昭, 高久 明, 奥居徳昌：「芯鞘型複合繊維の高速紡糸における繊維構造形成」、繊維学会誌, Vol. 51, No. 9, pp. 408-415 (1995)