

プラスチック複合モノフィラメントの開発 (第2報)

機械材料科 繊維高分子材料スタッフ 鈴木重好*
株式会社シラカワ 近藤 隆 菅野幸二

Development of the Plastic Compounded Monofilaments (2nd Report)

Shigeyoshi Suzuki, Takashi Kondo and Koji Sugeno

The techniques of polymer blends or polymer alloys are wellknown for developments of novel plastics. In this study, we have investigated about the compounded monofilaments of Polyethyleneterephthalate(PET) and Polyethylene(PE) by means of melt spinning of polymer blends and conjugate spinning. As a result, the monofilaments containing 10% and 90% PET have better physical properties. And we will be able to control finely the properties of monofilaments for each purpose with this method.

1. はじめに

プラスチックに別の樹脂を混合することにより、新しい物性を持つプラスチックを開発する技術は、ポリマーブレンド、ポリマーアロイとして数多く試みられている。その場合、樹脂の混合に適合した樹脂添加剤(相溶化剤)の選択や分散粒子の大きさ制御等の問題が、樹脂の組み合わせに応じて生じる。加えて、結晶化分子を引き揃える延伸工程における繊維化も課題となる。一方、モノフィラメントを取り扱う業界では、既存の樹脂の物性の範囲では製品の差別化が図れず、目的に合ったきめ細かな製品群を開発することが求められている。

前報では、ポリエチレンテレフタレート (PET) とポリエチレン (PE) を、混合比1:9および9:1に混練し、ブレンドモノフィラメントを作製した結果、樹脂の分子量が大きく、高せん断力で混練したものが高い物性値を持つことを報告した¹⁾。本研究では、さらに、混合比を変えて、混合比が物性に与える影響を検討した。また、PETとPEの芯鞘構

造糸の作製を試み、混練した場合と物性の比較を行うことにより、複合モノフィラメントの応用製品への展開を検討した。

2. 実験方法

2. 1 樹脂の選択

今回、試験に用いたPEには、PETとのブレンドに最適化されている変性ポリエチレンマスターバッチ(大阪ガス㈱製、以下m-PEとする)を選択した。PETとPEを複合化することにより、PETの剛性とPEの伸びを併せ持つ物性が期待でき、大阪ガス㈱においても様々な応用製品が提案されているが、モノフィラメントとして十分な強度を持つ製品は開発されていない。

2. 2 樹脂混練

2 樹脂の混練には、同方向回転の2軸押出機を用いた。表1に今回試験に供した試料とともに各種ブレンドポリマーに用いた樹脂と各成分の重量分率を示す。以下特に明記しない場合の混合比は、重量比

*) 現 材料スタッフ

を表す。

表 1 試験に供した樹脂と各成分の重量分率

PET : PE	PET	m-PE	HDPE
PET100%	1	—	—
9 : 1	0.90	0.10	—
7 : 3	0.70	0.08	0.22
5 : 5	0.50	0.05	0.45
3 : 7	0.30	0.035	0.665
1 : 9	0.10	0.01	0.89
PE100%	—	—	1

※PET ; ユニチカ㈱製
 HDPE ; ㈱プライムポリマー製 高密度ポリエチレン
 m-PE ; 大阪ガス㈱製 変性PE高粘度タイプ

2. 3 流れ特性試験

ブレンドポリマーの成形性を確認するために、キャピラリーレオメータ（東洋精機製キャピログラフ 1 C）により、流れ特性試験を行うとともに、キャピラリー通過後のストランドの表面状態を観察した。

2. 4 紡糸試験

当センターの紡糸装置（㈱中部マシン製）は、30mmスクリーユ押し出機から、冷却、延伸、熱処理を経て巻き取る一体型である。熱処理槽は、通常はアニール処理槽として用いられるが、今回の一部の試験では、延伸槽で延伸された糸に対して、更に延伸する2段延伸部としても利用した。

芯鞘糸の紡糸は、図1のような装置を用いて行った。芯樹脂は30mmスクリーユ押し出機から、ギャポンプを介して一定速度で押し出される。鞘樹脂は、別の20mm押し出機よりノズル下部から注入され、そのまま芯樹脂の周りに押し出される構造となっている。図2は、芯鞘紡糸用のノズル部分の断面模式図である。芯・鞘樹脂の合流をノズル内部とし、出口の穴径を小さくする構造をしている。これにより、押出圧力を高くし、芯鞘形状を安定させるとともに、芯と鞘の接着性を向上する効果が期待できる。

作製したモノフィラメントは精密万能試験機（島津製作所製AUTOGRAPH AG-IS）を用いて直線引張強度、結節強度、伸度、ヤング率を測定した。また、糸断面の形態について、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察を行った。

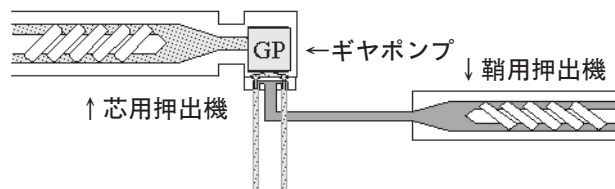


図 1 芯鞘構造糸用押し出装置

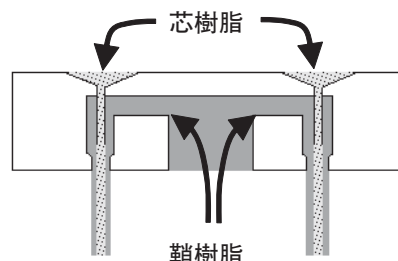


図 2 ノズル部拡大図

3. 実験結果及び考察

3. 1 流れ特性試験

図3に280℃における各混合比での、剪断速度に対する見かけ粘度変化を示す。すべての試料において樹脂の変性等による特別な変曲点はみつからず、剪断速度が100sec⁻¹付近における見かけ粘度から、いずれも押し出成形が可能であることがわかった。PET、HDPE、m-PEそれぞれ単独試料の見かけ粘度は同程度であったが、それらを混練した場合、特にPET : PE = 9 : 1及び7 : 3では、見かけ粘度が低くなることがわかった。

ストランドの状態は、混練したものは、すべて白色であり、表面のザラツキ等はなかった。

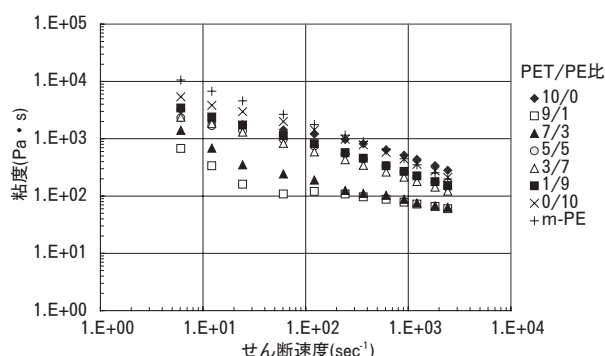


図 3 PET/PEブレンド樹脂の流れ特性

3. 2 ブレンドポリマーの紡糸試験

各試料の紡糸条件の内、押し出温度と作製したモノフィラメントの繊度を表2に示す。PET100%、PET : PE = 9 : 1、PET : PE = 7 : 3の3つのPET

リッチ樹脂の紡糸は、湯浴（約95℃）を用いる延伸槽に加えて熱処理槽（140～160℃）を第二延伸工程に用いた。

表2 各試料の押出温度と延伸倍率

PET : PE比	押出温度 (°C)	織度 (dr)
10 : 0 (PET100%)	295	382-492
9 : 1	290	290-577
7 : 3	290	734-801
5 : 5	270	552-736
3 : 7	270	500-587
1 : 9	280	445-706
0 : 10 (PE100%)	260	572-724

図4に、延伸倍率に対する引張強度の結果を示す。一般的な延伸工程と同様に、高倍率に引き伸ばされるほど、分子鎖が繊維軸方向に引き揃えられ、引張強度が高くなることがわかる。また、それぞれのプロットを直線で近似し、傾きを比較すると、PETの割合が減少するにつれて、傾きも減少し、PE100%に近づいている。つまり、各試料の延伸挙動は、混合比に依存することがわかる。また、延伸を加え続けると、ある倍率の時、延伸槽内で破断する。この時の最高延伸倍率についてはPET90%から30%までは、PET100%に近く、10%のみがPE100%に近い延伸倍率であり、混合比には依存していない。

図5に、PETの体積比に対する最高延伸倍率を示す。PET30%以上では、PET100%とほぼ同程度の倍率までしか延伸できないことがわかる。複合材料においては、理想的には2成分の物性に対して加成性が認められるが、最高延伸倍率に加成性が見られなかったことは、PET、PE2成分の混合状態がそれ程良好ではないことを示している。また、図6に示すように引張強度においても加成性を示す直線上よりも、むしろPET単独強度を示す直線上に近い。つまり、PET30%以上の混合比では、PET/PEの混合効果は小さく、PET単独繊維の強度が支配的であることがわかった。

図7は、各混合比におけるモノフィラメントの繊維軸方向および繊維軸と垂直方向の断面SEM像である。繊維軸方向では、すべてのモノフィラメント

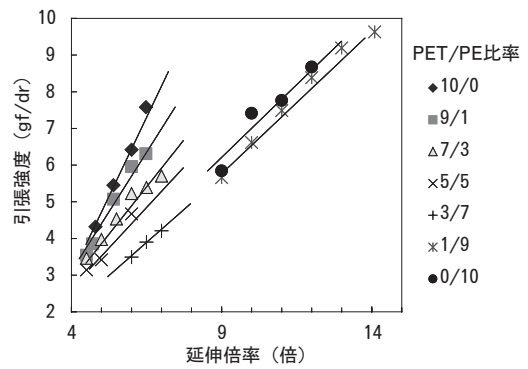


図4 延伸倍率と引張強度の関係

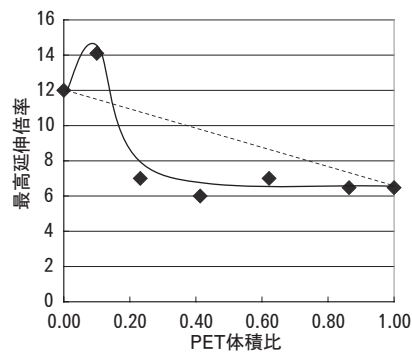


図5 混合比と最高延伸倍率の関係

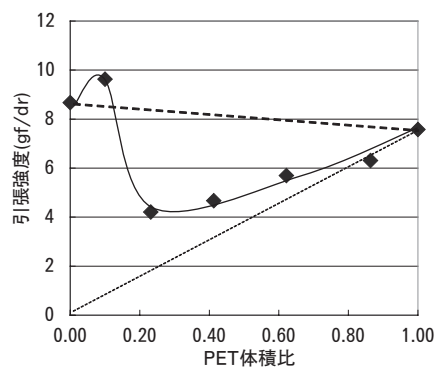


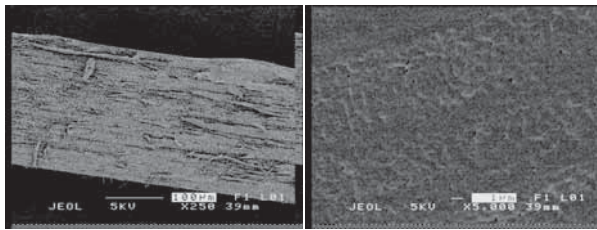
図6 混合比と引張強度の関係

で、繊維化された部分が観察された。また、PET含有量が30から70%という等量に近い混合比のモノフィラメントでは、10%や90%のものと比べて、繊維の剥離状態が激しく、マトリックス樹脂との接着性が悪いことがわかった。繊維軸と垂直断面の比較でも、等量に近い混合比ほど、少量成分のドメインが大きく、混合不足であることが伺える。

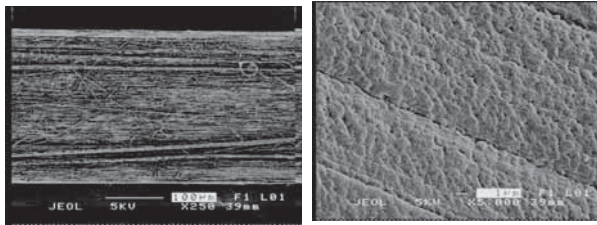
PET10%モノフィラメントは、PE100%とほぼ同程度の延伸挙動である上に、最高延伸倍率がPE100%を上回る結果となった（図4～6）。詳細なメカニズムは明らかでないが、少量のPET添加によっ

【報告】

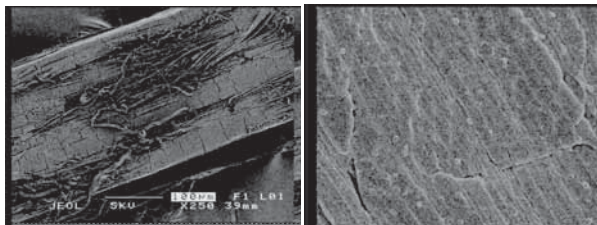
などで簡単に破断しては実用的に意味がない。そこで、本研究では、用途によって異なるが、3.5gf/dr以上をモノフィラメントとして実用的な結節強度と考え、この条件を満たす試料の引張強度の最高値を各混合比に対して調べた結果、表3のようになった。やはり、等量混合に近いものは、かなり低い引張強度しか得られなかったが、PET90%および10%混合モノフィラメントについては、十分実用的である



PET:PE = 9 : 1



PET:PE = 5 : 5



PET:PE = 1 : 9

図7 混合モノフィラメントの断面SEM像
(左：繊維軸と平行，右：垂直)

て、延伸時にPEの配向が促進された可能性がある。

本研究では、モノフィラメントとして十分な引張強度を得るために、PET、PEともにモノフィラメントに最適な高分子量タイプの樹脂を用いている。このため、通常のグレードよりも分子の絡み合いが強いことなどが、2成分の相溶化にとっては不利な条件となり、十分な混練ができなかったものと考えられる。考えられる対策として、混練時の剪断力を上げることが効果的だが、PETの熱劣化等を考慮する必要があり、今後の検討課題の一つである。

また、実用的には、(直線)引張強度とともに、結節強度も重要である。一般的に、延伸倍率を上げると、結節強度も上昇するが、ある倍率でピーク値を示す。本研究によるモノフィラメントも同様であり、例としてPET90%混合モノフィラメントの結節強度変化を図8に示す。この結節の挙動は、直線引張強度の挙動に加え、曲げ、よじれ、つぶれ等が組み合わされた総合的な挙動と考えられる²⁾。直線引張強度だけを求めて延伸倍率を上げても、結び目

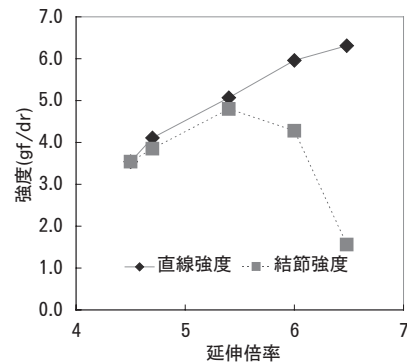


図8 PET90%モノフィラメントの結節強度

表3 結節強度3.5gf/dr以上を有するモノフィラメントの最高引張強度

PET : PE比	引張強度 (gf/dr)	結節強度 (gf/dr)
10 : 0 (PET100%)	6.42	5.01
9 : 1	6.31	4.28
7 : 3	3.97	3.50
5 : 5	4.67	3.04
3 : 7	4.21	3.60
1 : 9	7.49	3.60
0 : 10 (PE100%)	7.76	3.54

※PET : PE = 5 : 5 は、結節強度3.5gf/drに達しなかったため、参考値

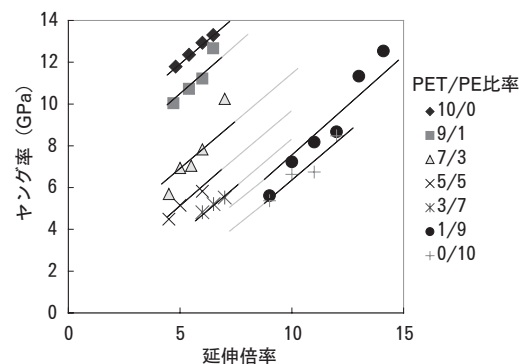


図9 延伸によるヤング率の変化

【報告】

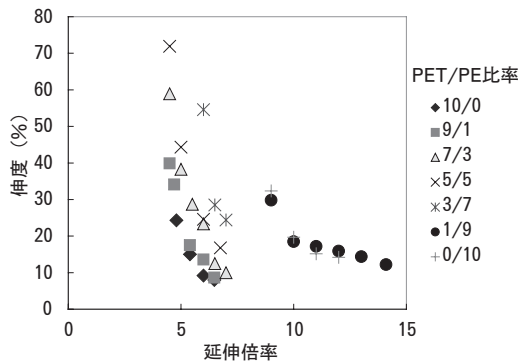


図10 延伸による伸度の変化

ことがわかった。

次に、ヤング率と伸度の結果を図9、図10に示す。ヤング率では、PET100%に対して、PEの量が増加するにしたがって、ヤング率は減少し、伸度は増加する傾向にある。この結果から、PEの添加により、PETに柔軟性を自在に加えられることがわかった。逆にPEに対し、PETを加えることで、硬い性質をコントロールして加えることも可能であると考えられる。強度の制約をクリアした用途であれば、硬さを自在にコントロールしたモノフィラメントの製品化が可能と思われる。更に、前述の混練条件の改良等により、強度面の物性が向上すれば、より広い応用展開が期待できる。

3. 3 芯鞘構造糸の紡糸試験

一般にPEは、常温で結晶性が高く、また化学反応性がある官能基を持たないため、非常に接着性が悪い。そのため、先述のPETとのブレンド試験でも、PETとの相溶性を上げるために、変性ポリエチレン (m-PE) を用いた。芯鞘構造糸においても、同様の傾向が見られることを確認するために、芯にPETを用い、鞘にはLDPE及びm-PEの2種のポリエチレンを用いて、紡糸試験を行った。押出ノズルの温度は295℃とし、芯 (PET)、鞘 (PE) とともに押出速度を一定として、巻取り速度及び延伸倍率を変えて試験を行った。その結果、どちらの樹脂を用いた場合も、最高で5.5倍まで延伸することができ、繊度は約850~1050デニールであった。

これらのモノフィラメントのうち、5倍延伸した試料についての強度特性を表4に示す。LDPE、m-

PEどちらを鞘樹脂に用いても、引張特性に大きな違いは見られなかった。これは、引張特性のほとんどを芯樹脂であるPETが支配しているためと考えられる。また、周囲がPEとなることによって、屈曲性が増し、柔らかい糸となることが予想されるが、本試験でも、PET単独のものと比較して、伸度は若干増加し、ヤング率は低下したことで、柔らかさが増したといえる。しかし、結節強度については、増加することが期待されたが、逆に低下する結果となった。

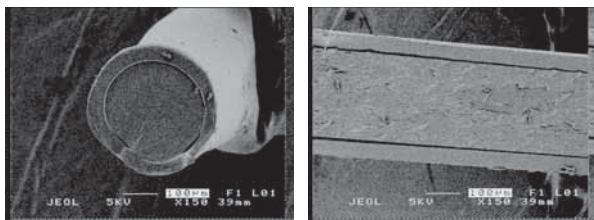
表4 芯鞘構造糸の強度特性

	延伸倍率	引張強度 (gf/dr)	伸度 (%)	ヤング率 (GPa)	結節強度 (gf/dr)
芯/鞘 PET/LDPE	5.0	4.59	28.8	9.59	3.88
芯/鞘 PET/m-PE	5.0	4.31	27.5	9.75	4.12
PET	4.8	4.52	24.3	11.79	4.32
ブレンド PET : PE 7 : 3	5.0	3.82	41.5	6.39	3.19

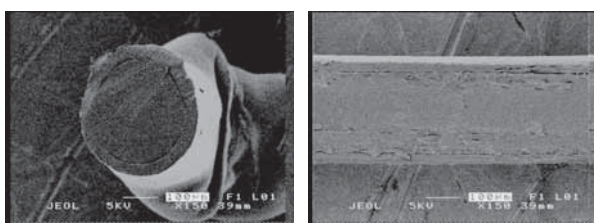
図11は、それぞれの鞘樹脂を用いたモノフィラメントの断面形状である。この断面像から、芯と鞘の面積を測定し、その比率を計算したところ、どちらも、ほぼ芯 (PET) : 鞘 (PE) = 7 : 3であった。そこで、前述のブレンドポリマー試験によるPET : PE = 7 : 3ブレンド樹脂のモノフィラメントの物性と比較した (表4)。ブレンド樹脂は、高密度ポリエチレン (HDPE) が22%混合している (表1) ため、LDPEのみの芯鞘構造糸と十分な比較はできないが、ブレンド糸より芯鞘糸の方が、伸度・ヤング率についてPET100%の物性に近い。これは、芯鞘構造はPET/PEの界面の面積が小さいので、PEの影響を比較的受けず、低延伸倍率から配向が進むPETの延伸挙動が反映され易いことを示している。逆に、ブレンドポリマーは、大きな界面により、PEの影響を受け易いと思われる。

また、図11で、LDPEを鞘とした場合では、芯であるPETとのはく離部分が目立つことがわかる。一方、m-PEを鞘とした場合では、LDPEほど界面のはく離部分は多くなかった。このことから、m-PEによるPETの接着性には一定の効果があったので

はないかと推測する。しかし、どちらの場合も、試料切断時のひずみ等により、界面が簡単にはく離する部分が見られることから、どちらの樹脂を用いても、マクロな機械的強度に影響を与えるほどPETとの接着性が強くないことが伺えた。



芯/鞘 = PET/LDPE



芯/鞘 = PET/m-PE

図11 芯鞘構造糸の断面写真

4. まとめ

PETとPEの混合比を変えて混練した樹脂を紡糸し、その物性を比較したところ、等量混合に近いモノフィラメントは、PETとPEの分散が十分でなく、必要な物性は得られなかった。その一方で、PET10%及び90%混合モノフィラメントは、それぞれの特徴を併せ持つ物性が得られた。

また、PETを芯、PEを鞘とした芯鞘構造糸を作製し、単独成分及び、混練した場合の物性と比較した。その結果、芯/鞘界面の接着強力が弱く、十分な物性は得られなかったが、PETにある程度の柔らかさを加える効果は認められた。

モノフィラメント用グレードである分子量の高い樹脂を高度に混合分散させることは難しいが、同時に、ある程度の範囲内では、十分物性をコントロールすることが可能で、個別の用途向けに最適化していくことが今後必要と思われる。

謝辞

この研究を行うために、貴重な試料と情報をご提供下さった大阪ガス㈱の阪本氏に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 鈴木重好他, 静岡県工業技術研究所研究報告, 1, 143-144(2008)
- 2) 遠藤弘之他, 55-56, 繊維便覧繊維学会編