

# ポリプロピレン繊維の改質 (第3報)

立川英治、林 浩司、奥村和之、中島孝康

## Modification of Polypropylene Fiber(III)

Eiji Tachikawa, Koji Hayashi, Kazuyuki Okumura and Takayasu Nakashima

本研究は、ポリマーブレンド法を用いて、染色可能なポリプロピレン (PP) 繊維を作製する技術を開発することを目標としている。昨年の研究で、我々は、染料吸塵量の高い特定のナイロン樹脂をブレンドすることで、染色可能な改質 PP 繊維を作製できることを確認した。本年度は、改質 PP 繊維の紡糸条件を最適化するため、紡糸条件とナイロン粒子径、及び、染色濃度の関係について調査した。また、高分子型のヒンダードアミン酸化防止剤を配合した改質 PP 繊維を試作し、その染色特性と繰り返しドライクリーニング後の耐光強度保持率を評価した。

### 1. 緒言

ポリプロピレン (PP) は比重が 0.91 と軽く、水に浮くほどの軽量な素材である。また、保温性、速乾性が高いなど優れた機能を持つ。その反面、染色性が全くないことや、PP 繊維の酸化分解を防ぐために配合された酸化防止剤が、洗濯やドライクリーニングの繰り返しによって脱落し、タンブラー乾燥など高温で長時間処理さらされたときに起こる酸化発熱と紫外線による強度低下の問題があるため、一般衣料用途についてはほとんど用いられてこなかった<sup>1)2)</sup>。PP 繊維は合成繊維の中で生産量が4番目であるにも関わらず、衣料用としては、PP 繊維全体の 0.06%しか生産されていない<sup>3)</sup>。本研究では簡易な手法であるポリマーブレンド法によって PP 繊維を改質し、一般衣料として用いることのできる染色可能な PP 繊維を作製する技術を開発することを目的としている。

昨年までの研究の結果、PP に対して、染料吸塵量の高い特定のナイロン樹脂を 5~15mass%ブレンドし溶融紡糸することによって、染色可能な改質 PP 繊維を作製できることを確認した<sup>4)5)</sup>。

本年度は、改質 PP 繊維の紡糸性と染色性を最適化するため、主に紡糸口金のノズル径と延伸時の熱セット温度を変え、繊維中のナイロン粒子径と染色濃度の関係を調査した。また、従来問題となっている PP 繊維の酸化発熱と紫外線による強度低下の問題を改善するため、高分子型のヒンダードアミン酸化防止剤(HALS)を配合した改質 PP 繊維を作製し、繰り返しドライクリーニング後の耐光安定性を評価した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 溶融紡糸試験機を用いた改質 PP 繊維の作製

##### 2.1.1 繊維の作製と染色性の調査

今回作製した改質 PP 繊維は PP 成分が「海」、ナイロン成分が「島」の海島構造となっている。ナイロンの

ブレンド率が同じであっても、ナイロン粒子の大きさによって、ナイロンの可視光に対する吸収率等が異なるため、染色濃度に差が生じると予想される。繊維中のナイロンの粒子径を変化させるには、紡糸時の PP とナイロンの溶融粘度比を変えることによる達成できると思われた。

そこで当所の溶融紡糸装置を使用し、口金ノズル径を変化させて改質 PP を作製し、染色濃度を測定した。また PP とナイロンのせん断速度に対する溶融粘度をキャピラリーレオメーターにより測定し、PP/ナイロンの溶融粘度比を求めた。

表1に紡糸条件、表2に染色条件を示す。染色は、作製したフィラメント糸を筒編みした編地で行った。

表1 当所試験機を使用した溶融紡糸条件

ブレンド樹脂	ナイロン樹脂 15mass%
紡糸温度	260 °C
ノズル径φ	0.35、0.6、1.0、1.2 (mm)
紡糸突出量	0.43g / (min・hole)
紡糸巻取速度	150m / min
延伸倍率	4.5 倍

表2 染色条件

染料	Kayanol Milling Scarlet FGW
浴比	1:40
温度	100°C
時間	60分
助剤	酢酸 20g/l 酢酸アンモニウム 30g/l
pH	6.0
ソーピング	センカ(株)製 センカノール CW 2g/l 80°C 30分

##### 2.1.2 ナイロン粒子径の評価

繊維中のナイロン粒子径は、繊維断面を 20%塩酸で処理してナイロンを溶解し、生じた穴を走査型電子顕微鏡で観察した。

2. 1. 3 染色に及ぼす熱処理の影響

ノズル径φ0.35 の口金を使用して紡糸した繊維については、繊維を 165、185、205℃に設定した熱板の上を走らせて熱処理を行い、熱処理と染色濃度(K/S)の関係を評価した。

2. 2 大型熔融紡糸機を用いた改質 PP 繊維の作製

スケールアップ時の問題点の把握のため、県内企業の協力を得て繊維を作製した。その際、酸化防止剤として高分子型の HALS を配合した。表 3 に紡糸条件、表 4 に染色条件を示す。染色は編地で行った。

表 3 協力企業熔融紡糸改質 PP 繊維の紡糸条件

ブレンド樹脂	ナイロン樹脂 5 mass%
高分子型 HALS	CHIMASSORB 2020 FDL 0.5 mass % (BASF SE)
フィラメント数	750
繊維度	833dtex
紡糸温度	260℃
紡糸突出量	0.022g / (min・hole)
延伸倍率	3 倍(紡糸と延伸の連続処理)

表 4 染色条件

黄染料	Kayanol Milling Yellow 5GW
赤染料	Kayanol Milling Red BW
青染料	Kayanol Milling Blue BW
黒染料	Kayanol Milling Black TLB
浴比	1:20
温度	100℃
時間	60 分
助剤	酢酸 20g/l 酢酸アンモニウム 50g/l
pH	5.8
ソーピング	センカ(株)製 センカノール CW 2g/l 80℃ 30 分

2. 3 その他

測色にはコニカミノルタ製測色機 CM-3600 を使用し、染色濃度として、最大吸収波長における分光反射率 R から Kubelka-Munk の式に従い K/S 値を求めた。

染料吸塵率 (%o.w.f.) (繊維重量に対する吸塵された染料の率) は、日本分光製分光光度計 V-570 で染色残液の吸光度を測定し、ランベルト・ベールの法則により算出した。染色堅ろう度は、JIS L0849、JIS L0848、JIS L0844、JIS L0844 で評価した。

JIS L0860:2010 A-1 法 (ステンレス鋼球なし) による繰り返しドライクリーニング後、耐光強度保持率は、

JIS L0842:2004 (63℃) と JIS L1013:2010 引張強さ及び伸び率 (つかみ間隔 20cm) で評価した。

3. 結果及び考察

3. 1 紡糸条件とナイロン粒子径及び染色濃度

図 1 に口金ノズル径と繊維の染色濃度(K/S)、PP/ナイロンの熔融粘度比の関係を示す。PP とナイロンの熔融粘度は、口金のノズル径と樹脂の紡糸吐出量から計算される平均せん断速度に相当するキャピラリーレオメーターの測定値を用いた。ノズル径が小さいほど、わずかではあるが染色濃度が高くなった。この原因は、ノズル径が小さいほどせん断速度は大きくなり、PP/ナイロンの熔融粘度比が低くなったことが考えられる。

熔融紡糸時、PP とナイロンは良く混練された状態になるが、微粒子化されたナイロンは他のナイロン粒子と衝突を起こし、界面張力により凝集しナイロンの島ができる。この凝集する確率は PP/ナイロンの粘度比が小さいほど (相対的にナイロンの粘度が高いほど) 上昇するため、ノズル径が小さいほど PP 内のナイロン粒子が大きくなる繊維ができたと考えられる。

ナイロン粒子の大きさにより染色濃度が異なる原因として、染色されたナイロン粒子が小さい場合、PP とナイロンの境界面積が増加し、この境界面による光の反射が増えることで、繊維が白っぽくなることが考えられる。

これに対して、ナイロン粒子が大きくなれば PP とナイロンの境界面積が減り染色されたナイロン粒子内に入

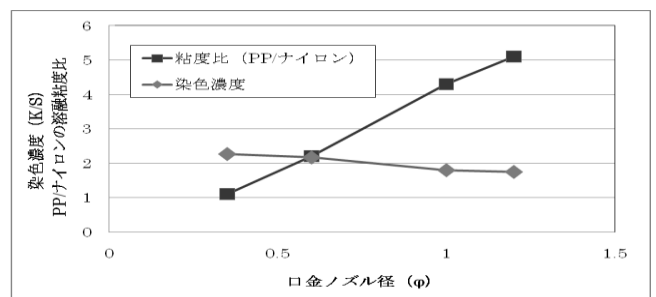


図 1 PP/ナイロン熔融粘度比および染色濃度とノズル径の関係

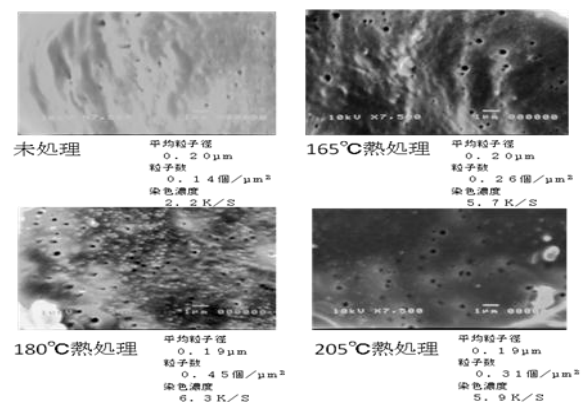


図 2 熱処理繊維の電子顕微鏡写真 (ナイロン溶解後の断面)

る光の割合が増え、その結果、染料による波長吸収が進み、染色濃度(K/S)が向上したと考えられる。

図2に熱処理条件を変えたときの繊維断面の電子顕微鏡写真を示す。このときの倍率は7500倍、測定した粒子径は0.08μm以上であった。ナイロンの粒子径には差は認められないものの、熱処理によってナイロン粒子数が増加していることが分かった。これは、熱処理により小さなナイロン粒子が大きく成長したためと考えられた。

図3に繊維断面中にナイロンが占める面積と熱処理温度、および染色濃度(K/S)の関係を示す。繊維断面積に占めるナイロンの面積と、染色濃度(K/S)の間には良い相関が認められた。

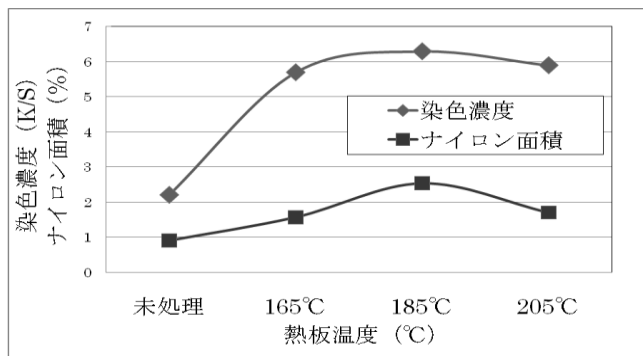


図3 熱処理繊維の染色濃度とナイロン面積

### 3.2 高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の染色特性と耐光安定性

協力企業の大型の紡糸試験装置を用いて紡糸試験を行ったところ、スケールアップによる紡糸トラブルは発生せず、紡糸工程でも特に問題は発生しなかった。試作した高分子型 HALS 入り改質 PP の染料吸塵率(% o.w.f.)と染色濃度(K/S)を図4、図5に示す。

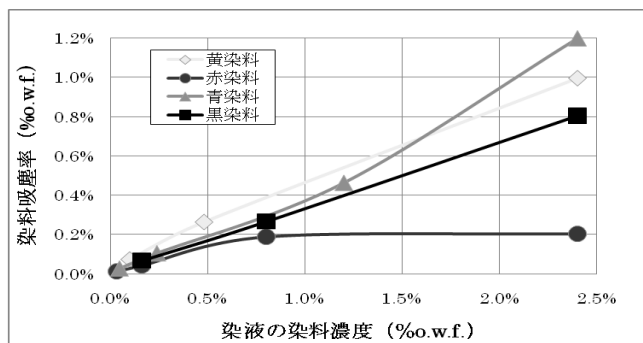


図4 高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の染料吸塵率

染料吸塵率は、染液の染料濃度 1.0%o.w.f.付近では黄染料>青染料>黒染料>赤染料の順になった。また、染料が全て吸塵されることはなく半分以上の未染着染料があることが分かった。

図4において、赤染料は染液の染料濃度が0.8%o.w.f.

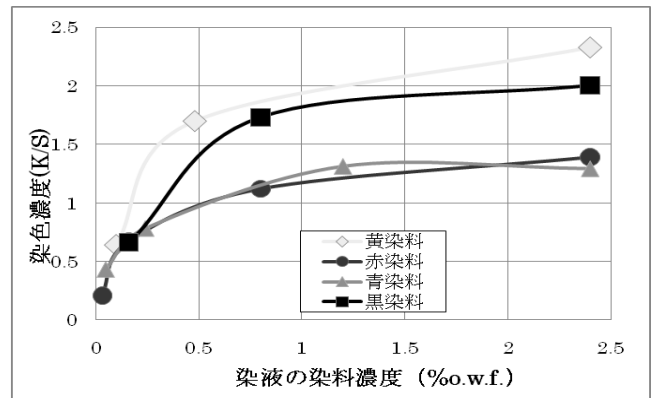


図5 高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の染色濃度

以上から繊維の染料吸塵率が飽和して、ビルドアップ性が良くないことが分かった。

青、黄、黒染料は、染液の染料濃度が2.4%o.w.f.程度までは飽和せずビルドアップ性が良いが、染色濃度(K/S)に関しては、染液の染色濃度を0.8%o.w.f.以上の場合、増加していないことが分かった(図5)。これはソーピング処理により染料が洗い流されたためと考えられた。

表5に、高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の染色堅ろう度を示す。このときの染液の染料濃度は染料の製造メーカー日本化薬(株)が提示しているウールの標準染色濃度と同じ値を使用した。黄、青染料の堅ろう度は満足いくものであった。赤染料は、耐光と湿摩擦の堅ろう度が低かった。黒染料については、濃色が求められるため、染料濃度を4.0%o.w.f.と設定したが、この濃度では染色堅ろう度に課題が残った。

表6に、染色した高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維生

表5 高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の染色堅ろう度

試験項目	黄染料 2.4%o. w. f.	赤染料 0.8%o. w. f.	青染料 1.2%o. w. f.	黒染料 4.0%o. w. f.
摩擦 乾燥				
変退色	5	5	5	5
JIS L 0849				
汚染	5	4-5	4-5	4
摩擦 湿潤				
変退色	5	5	5	5
JIS L 0849				
汚染	4-5	3	4	2-3
汗 酸				
変退色	5	5	5	5
JIS L 0848				
汚染	N4-5, W5	N5, W5	N5, W5	N4, W3
汗 アルカリ				
変退色	5	5	5	5
JIS L 0848				
汚染	N4-5, W4	N4-5, W4-5	N5, W4-5	N3, W2-3
洗濯 A-2				
変退色	5	5	5	5
JIS L 0844				
汚染	N5, W5	N5, W5	N5, W5	N3-4, W4
耐光				
JIS L 0842 63°C	4上	1	4	1-2
ドライクリーニング				
A-1 変退色	5	5	5	5
JIS L 0860				
汚染	N5, W5	N5, W5	N5, W5	N3-4, W4-5

表6 高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の色彩

表色系	黄染料 2.4%o. w. f.	赤染料 0.8%o. w. f.	青染料 1.2%o. w. f.	黒染料 4.0%o. w. f.
L*	84.70	67.02	63.72	51.11
a*	-4.94	34.49	-7.82	-2.63
b*	51.48	-5.49	-20.93	-3.87

地の測色結果を示す。染料を使って濃色の黒染色は実現できなかった。

図6、7に高分子型 HALS 入りと HALS なしの場合について、ドライクリーニング0回、5回、25回後の紫外線照射時間に対する引張り強度保持率を示す。高分子型 HALS なしの場合(図6)をみると、ドライクリーニング0回の PP 繊維は、200時間灯光後の強度低下がほとんどないが、ドライクリーニングをしたものは大きな強度低下が発生した。5回と25回のドライクリーニングでは、25回の方が強度低下は大きい、5回でも25回の2/3の強度低下が発生しており、少ない回数のドライクリーニングでも、大きな強度低下が発生することが分かった。これは、ドライクリーニングによって原料 PP に含まれる汎用の酸化防止剤が脱落したことが原因と考えられる。

一方、高分子型 HALS は、25回の繰り返しドライクリーニングによっても脱落することなく高い耐光安定性を維持していることが確認できた。

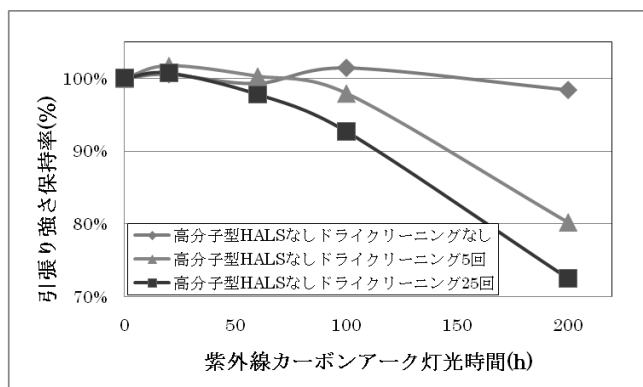


図6 高分子型 HALS なし改質 PP 繊維の耐光強度保持率

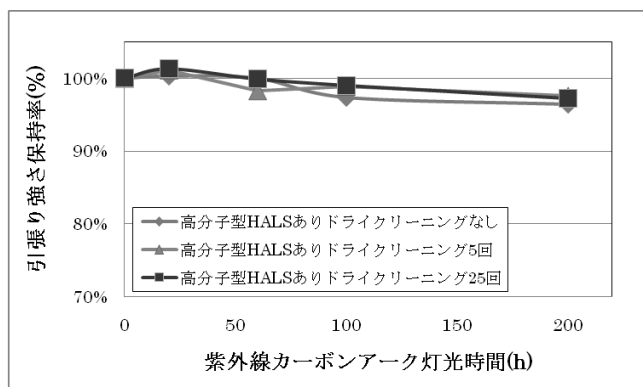


図7 高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の耐光強度保持率

#### 4. まとめ

本研究では以下の知見を得た。

- 1) ナイロン 15mass%を配合した改質 PP 繊維において、繊維中のナイロン粒子が熱処理により成長していることが観察された。また、断面のナイロンの面

積と、染色濃度(K/S)の間には良い相関が認められた。

- 2) 高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の染色特性について、染料の吸塵が飽和した赤染料を除いて、染液の染料濃度 (%o.w.f.) が上がれば、染料吸塵率も増える傾向があった。しかし、染液の染料濃度が 0.8%o.w.f.以上の場合、試験を行った赤染料、青染料、黄染料、黒染料での染色濃度 (K/S) は、ほとんど増加しなかった。
- 3) 黄染料 2.4%o.w.f. 青染料 1.2%o.w.f. の高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維の染色堅ろう度試験(摩擦、汗、洗濯、耐光、ドライクリーニング)は、全て4級以上であった。赤染料 0.8%o.w.f.では、耐光と摩擦(湿)の染色堅ろう度を除き4級以上であった。黒染料 4.0%o.w.f.では、試験を行った全ての染色堅ろう度で4級未満であった。
- 4) 高分子型 HALS 入り改質 PP 繊維は25回の繰り返しドライクリーニングを行っても200時間の紫外線アーク灯光後の強度保持率は97%であった。一方、高分子型 HALS なし改質 PP 繊維のそれは70%と低下した。原料 PP に含まれる汎用の酸化防止剤がドライクリーニングによって脱落し、耐光強度保持率が大きく低下するのに対して、高分子型 HALS はドライクリーニングによって脱落することなく高い耐光強度保持率を維持することが確認できた。

#### 【謝 辞】

本研究では、高田化成工業(株)様に協力していただきました。ここに感謝の意を表します。

#### 【参考文献】

- 1) 山本,繊維と工業 61(12),PP319-321,2005
- 2) 日本繊維科学協会,ポリプロピレン繊維の取り扱いについて,2005年6月改定
- 3) 日本化学繊維協会,2011 繊維ハンドブック
- 4) 林ら,岐阜県産業技術センター研究報告 No3, PP15-18,2009
- 5) 立川ら,岐阜県産業技術センター研究報告 No.4, PP24-27,2010

#### Abstract

We developed the modified PP fibers by blending a high-dyeable nylon polymer into PP polymer for a dyeable PP fibers production. We investigated relations among melt-spinning conditions, nylon particle diameter and depth of color of modified PP fibers.

We made prototype modified PP fibers blended with high-molecular hindered amine light stabilizer, and tested strength retention to UV light after repetitive dry cleaning.