超臨界二酸化炭素流体処理によるポリエステル新合繊の構造変化

京都工芸繊維大学大学院・先端ファイブ科学専攻 寺田 堂彦・河原 豊・岩本 正治

Structural Modification of Polyester Shin-Gosen by the Treatment in Supercritical Carbon Dioxide Fluids

Douhiko Terada, Yutaka Kawahara, and Masaharu Iwamoto

Division of Advanced Fibro-science, Graduate School, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

Abstract: Polyester Shin-gosen fibers were heat-set and subjected to supercritical CO₂ fluid treatment (SFT, 125°C, 25MPa, 60min) or pressurized water treatment (PWT, 130°C, 60min), where the shrink behavior and the mechanism were compared. As for PWT, heat-set temperature over than 160°C was enough for the suppression of shrinkage lower than 2%. On the contrary, as for SFT, the shrinkage could not be suppressed at the same level even in the case for the fibers heat-set at 200°C. The large shrinkage seems to be brought about by the migration of oligomer through SFT. The oligomer migration lowered the tensile modulus, and gained the elongation of the treated fibers. However, the tensile strength of the fiber was hardly affected by SFT.

(Received 12 December, 2002; Accepted 12 May, 2003)

1. 緒 言

超臨界は臨界温度以上かつ臨界圧力以上の条件下における物質の状態であり、通常の液体溶媒と比較して低粘性かつ高拡散性を有しているために、各方面において分離溶媒または抽出溶媒として利用することが試みられている。衣料用繊維分野において、廃液処理コストや環境負荷の大きな従来の染色方法に代わる新しい染色方法として、超臨界二酸化炭素流体を用いた染色方法が注目されている (Supercritical Fluid Dying, SFD)。1991年に E.Shollmeyer らによって発表された SFD は、現在ドイツを中心に世界各国で研究が行われている [1]。日本においても堀らを始め、SFD によるポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維の染色に関して多くの研究発表がなされている [2-5]。しかしながら、これらの研究は超臨界二酸化炭素流体中における高分子固体としての PET の物性や構造変化に関するものが多く [6-10]、実際に衣料用高級 PET 繊維の主流である新合繊を用いた SFD に関する報告はない。そこで、本報では染色特性だけでなく、その形状や物性も重要な商業的要素である新合繊に対して、標準的な SFD と同条件で超臨界二酸化炭素流体処理 (Supercritical Fluid Treatment, SFT) を施し、従来の染色に用いられる高圧水処理 (Pressurized Water Treatment, PWT) と繊維の物性、構造および外観に及ぼす影響を比較検討した。また、SFD ではオリゴマーの溶出による染色装置の配管内の汚染が問題となっており [11]、SFD において生じるオリゴマーの溶出と繊維構造との関連につい

ても検討した。

2. 実 験

2.1 PET 繊維

新合繊試料として、二等辺三角形の異形断面および繊維軸方向に太さ変動を有するニューシルキー繊維として市販されている PET 繊維 (70d, 36F, 原糸名; クリセタ, 通称; シックアンドシン糸, T&T, 三菱レーヨン社製) を使用した。図 1 にネック部および繊維の断面の様子を示す。シック部とシン部の長さの比はおおよそ 4:6 であり、シック部の分子配向はシン部に比べて著しく低い [12]。

2.2 処理方法

一般的に衣料用 PET 繊維には、染色工程での収縮を抑制するために、熱セットが施される。T&T 繊維に対して固定端で 120°C~200°C において 2min の熱セット (Heat-set, HS) を施した。

熱セットした T&T 繊維に対して、SFT (125°C, 25MPa, 60min) 及び PWT (130°C, 飽和水蒸気圧, 60min) を施した。

SFT を行った繊維表面に析出するオリゴマーを分離回収するために、繊維をクロロホルム (和光純薬工業株, 1 級試薬) に室温で 20 分間浸漬した。

2.3 測定方法

結晶化度は、示差走査型熱量計 (DSC3100, MAC science) を用いて、細かく切断した約 2 mg の繊維について、昇温速度 10 K/min, 窒素ガス雰囲気において測定した。融解ピーク

(a)

(b)

Fig. 1 SEM images of T&T fibers: a, cross-sectional; b, side views.

から低温結晶化による発熱ピークを差し引いた後、PETに関するRobertsの融解熱の値を用いて換算した[13].

SFTおよびPWTによる繊維の収縮率の測定は300mmの繊維束について行った.

フーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR, System 2000, Perkin-Elmer) にダイヤモンド ATR ユニット (Golden gate diamond ATR, Specac) を搭載して, 赤外吸収スペクトルを測定した. 積算回数は16回とした.

顕微レーザーラマン分光システム (JRS-SYS 2000KKW, 日本電子製) を用いて, Z(YX)Z' の光学系で測定される偏光ラマンスペクトルの 1730 cm^{-1} バンドの半値幅から, 次式により繊維の局所的な密度を測定した[14].

$$\Delta\nu_{1730} = 305 - 209\rho$$

ここで, $\Delta\nu_{1730}$ は 1730 cm^{-1} バンドの半値幅 (cm^{-1}), ρ は密度 (g/cm^3) である.

Z(YY)Z' の光学系で測定される偏光ラマンスペクトルの 1615 cm^{-1} バンド強度 (内部標準 632 cm^{-1} バンド強度) と, Z(XX)Z' の光学系で測定される偏光ラマンスペクトルの 1615 cm^{-1} バンド強度 (内部標準 1730 cm^{-1} バンド強度) との比は, 複屈折との間に高い相関性を示すことを既報で確認した[15]. 1615 cm^{-1} バンド強度の二色比を複屈折に換算して, 繊維の局所的な分子鎖の配向性の変化を評価した. いずれの測定においても, レーザーの入射方向はZ軸方向, 繊維軸はY軸方向, 表記方法はPortoらに従う[16]. 対物レンズは50倍を使用し, Ar⁺イオンレーザー (514 nm) を用いて, 波数 $2000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ の領域を15秒間で測定した.

繊維の表面観察は, 走差型電子顕微鏡 (S-3000N, 日立) を用いて行った.

単繊維の引張り特性は, 卓上型材料試験機 (STA-1150, オリエンティック) を用いて, 繊維長 15 mm , クロスヘッドスピード 10 mm/min で測定した.

3. 結果と考察

3.1 繊維構造への影響

3.1.1 結晶化度

表1に, 各処理にともなう結晶化度の変化を示す. 未処理繊維の結晶化度は37.3%であった. HS繊維の結果から $140^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の熱セットが効果的であることがわかる. 熱セットを施された繊維に対してSFTまたはPWTのいずれの処理を行っても, 結晶化度が若干低下する場合が多く, 低下の程度はSFTの方が大きい. これはSFTにおけるCO₂の可塑効果のためと考えられる[17].

Table 1 Crystallinities, % for T&T fibers heat-set at various temperatures and then subjected to pressurized water treatment, PWT or supercritical fluid treatment, SFT

Treatment	Heat setting temperature, °C				
	120	140	160	180	200
HS	44.9	48.6	51.0	48.1	40.6
PWT	45.4	45.6	43.5	48.8	39.6
SFT	46.0	42.8	44.3	40.0	38.7

Table 2 Shrinkages, % for T&T fibers heat-set at various temperatures and then subjected to PWT or SFT.

Treatment	Heat setting temperature, °C				
	120	140	160	180	200
PWT	3.2	1.7	1.2	1.1	1.4
SFT	6.6	5.7	3.6	2.8	2.4

Fig. 2 Appearances for T&T fibers heat-set at various temperatures and subjected to PWT or SFT.

3.1.2 収縮挙動

染色にともなう繊維の収縮は、衣料としての用途に大きく影響する。表2に熱セットしたT&T繊維のSFTおよびPWTにおける収縮率を示す。さらに、図2にその繊維の外観を示す。SFTの処理温度はPWTよりもやや低温であるが、SFTによる収縮率はPWTの場合よりも大きいことがわかる。織布を超臨界染色したときに発生する皺や形崩れなどを考慮すると、従来の高圧水染色に対する熱セット温度よりも高温での熱セットを施す必要があると考えられるが、200℃の熱セットでも収縮率を2%以下に抑制することはできなかった。一方、PWTでは、160℃以上の熱セットで十分な収縮抑制効果が認められた。また、図2から、熱セット温度の上昇にともない変形が抑制されていく様子がわかる。SFT、PWTのいずれにおいても熱セット糸の結晶化度の低下は鈍く、収縮挙動の違いは、主にSFTにおいて非晶領域に侵入するCO₂の可塑効果にあると考えられる。

3.1.3 密度

各処理にともなうシック部およびシン部の密度変化をレーザーラマンにより測定した(図3)。HS繊維に着目したとき、熱セット温度の上昇にともないシック部およびシン部の密度はともに増加していくことがわかる。結晶化度の変化(表1)に比べて密度の上昇が遅れることから、結晶化に比べて非晶領域のパッキングの向上は緩やかに進むことがわかる。これは共重合成分であるイソフタル酸のためと考えられる。同一熱セット温度で比較すると、シック部に比べ繊維構造が発達しているシン部の密度は若干高くなっている。

PWTを行うと、熱セット温度が160℃まではシック部およびシン部のいずれにおいても密度は増加した。結晶化度はPWTによって若干低下したことから、これらの密度変化は非晶領域のパッキングが向上したためと考えられる。

一方、SFTを行うと、熱セット温度が160℃以下ではシック部およびシン部のいずれにおいても密度に変化は見られず、

Fig. 3 Densities for T&T fibers heat-set, HS at various temperatures and then subjected to PWT or SFT: a, thick; b, thin parts.

Fig. 4 Birefringence for T&T fibers heat-set, HS at various temperatures and then subjected to PWT or SFT: a, thick; b, thin parts.

180℃以上では、いずれの部位の密度も低下した。通常、繊維の密度低下は非晶領域のパッキングや緊張構造の緩和に起因し、繊維の収縮をとまうが、SFT では熱セット温度の上昇とともに収縮は抑制されていることから、密度の低下は新たな構造変化の存在を示唆する。

3.1.4 複屈折

各処理にともなうシック部およびシン部の分子鎖の配向性の変化をレーザーラマンにより測定した (図 4)。HS 繊維に着目したとき、シック部およびシン部のいずれにおいても、熱セット温度の上昇にともなう分子鎖の配向性は向上している。これは、結晶化度の増加と非晶分子鎖のパッキングの向上に起因すると考えられる。シック部に比べてシン部の配向性の向上が著しいことがわかる。

PWT を行うと、いずれの温度で熱セットされた繊維であっても、シン部の複屈折は増加した。しかしながら、シック部では熱セット温度が 140℃以下の場合において複屈折の低下が見られた。これは、140℃以下で熱セットされた繊維の PWT に対する収縮率が比較的高かったことと関連しており、非晶領域の乱れが反映されたと考えられる。

SFT を行うと、繊維は顕著な収縮を示し (表 2)、変形した

(図 2) にも関わらず、シック部およびシン部のいずれにおいても、分子鎖の配向性は著しく向上したことがわかる。結晶化度は SFT によって若干低下したことから、配向性の向上は非晶領域で生じる構造変化によると考えられる。SFT に特徴的な現象として、非晶領域からのオリゴマーの抽出、除去が挙げられる。PWT においてもオリゴマーの溶出は生じるが SFT では顕著である。後述するように、PET 繊維中には環状三量体などの環状オリゴマーが多く含まれている。SFT にともなう複屈折の上昇は、非晶領域の分子鎖の配向性を阻害する環状オリゴマーが取り除かれたためと考えられる。さらに、SFT による膨潤効果もともなうベンゼン環同士の相互作用が活発になり、局所的な分子鎖の配向性が自発的に向上したことも少なからず影響したと考えられる。SFT にともなう分子鎖の配向性の向上は、高速紡糸された PET 繊維に関する研究においても報告されている[17]。

SFT における収縮機構として以下のように考察される。CO₂ の浸透により非晶領域は膨潤して分子鎖の動きが活発になり、一部はオリゴマーの抽出、除去により形成されるマイクロポイドを埋めるために、局所的に変形して繊維の収縮を助長する。オリゴマーの抽出によって、繊維内部にマイクロボイ

Fig. 5 SEM image for the surface of T&T fibers heat-set at 120℃ and subjected to SFT (125℃, 25 MPa, 60 min.).

Fig. 6 SEM image for the surface of T&T fibers heat-set at 120℃ and subjected to PWT (130℃, 60 min.).

ドが形成されることは既に報告されている[18]。他方、ベンゼン環間の相互作用により分子鎖間のパッキングは高められ、局所的に配向性は向上する。しかしながら、延伸による本質的な配向性の向上とは異なり、ごく局所的な変化であるために、平均的な複屈折はFOYなどと比較すると小さくなる。高温で熱セットした場合においては、非晶分子鎖間のパッキングが熱処理中に予め高められてしまうために、かえってオリゴマーの移動で生じるマイクロボイドを埋めることができなくなり見掛けの繊維の密度が低下する。

SFTによる収縮挙動には、非晶領域の緊張構造の緩和だけでなく、オリゴマーの移動により形成されるマイクロボイドを非晶鎖が埋めることによって生じる非晶領域の変形という、PWTとは異なった現象が寄与していると考えられる。後述するようにオリゴマーの抽出量は繊維に対して重量分率で3.5%と多く、オリゴマーの移動で生じるマイクロボイドに起因する繊維の収縮を抑制するには新たな繊維構造を有するSFD用のPET繊維の開発が必要と考えられる。

3.2 オリゴマーの構造

SFTにより繊維内部からオリゴマーが抽出されることは既に報告されている[19]。SFT後のT&T繊維表面のSEM観察写真を図5に示す。繊維内部から抽出されたオリゴマーは繊維表面で比較的大きな結晶を形成した。これらのオリゴマーの結晶は、いずれの温度で熱セットした繊維においても、また、シック部、シン部のいずれにおいても同様に観察された。一方、PWTしたT&T繊維の表面にはこのように成長したオリゴマーの結晶は見られなかった(図6)。局所的には図7に示すようなオリゴマーの集合体が観察されたが、SFTの場合のような結晶性のオリゴマーの集合体はまったく観察されなかった。

SFTまたはPWTのいずれの場合においても、また、熱セット温度によらず、処理後の繊維のシック部にのみ無数の筋が観察された(図8,9)。これらの筋の深さは数 μm 程度ありキンクバンドとは考え難く、配向性の低いシック部でランダムな結晶化が生じたときに局所的な張力が発生して発現したと考えられる。無配向非晶性PETフィラメントの延伸初期には、剪断変形に基づくX字状に交差した滑り線が現れる[20]。各処理によって生じた筋も滑り線の一種と考えられる。

PET繊維中に含まれるオリゴマーは重合工程で生成する環状三量体が最も多く、繊維に対する重量分率は約1%であり、以下、環状四量体、環状五量体、環状六量体の順に重量分率は低下し、環状二量体の重量分率は非常に小さいことが知られている[21]。SFT後の繊維をクロロホルムに浸漬して、繊維表面に析出したオリゴマーを溶解回収し、IRスペクトルを測定した(図10)。PETの環状三量体のIRスペクトルに特徴的な 1167cm^{-1} 、 1036cm^{-1} 、 899cm^{-1} に吸収が認められた[22]。

繊維表面に付着した状態のオリゴマーの結晶に対して、顕微レーザーラマン分光分析を行った(図11)。繊維のスペクトルと非常に近いスペクトルが検出されたが、オリゴマーの場合、カルボニル基の C=O 伸縮振動に帰属される 1730cm^{-1}

Fig. 7 SEM image for the surface of T&T fibers heat-set at 180°C and subjected to PWT.

Fig. 8 SEM image for the surface of T&T fibers heat-set at 160°C and subjected to SFT.

Fig. 9 SEM image for the surface of T&T fibers heat-set at 160°C and subjected to PWT

バンドが2つに分離されており、また、エチレングリコールセグメントのゴーシュ構造に帰属される 1030cm^{-1} バンドが現れ、トランス構造に帰属される 996cm^{-1} バンドの強度が相対的に非常に弱くなった。PETの環状三量体のエチレングリコールセグメントは、結晶化するとゴーシュ構造を取るとされている[23]。 1730cm^{-1} バンドの分離については今後の検討課題としたい。

Fig. 10 FT-IR spectra for T&T fibers and the oligomer deposited on the surface of SFT treated T&T fiber: top, T&T fiber; bottom, oligomer. Arrows indicate the specific bands for cyclic trimer.

IR およびレーザーラマンの結果から、SFT によって抽出されるオリゴマーは環状三量体が主であり、それらが繊維表面で結晶を形成したことがわかる。しかしながら、SFT 処理した繊維から回収されたオリゴマーは 3.5%と非常に高かったこと、また、オリゴマーの結晶形状も不均一であったことから、環状三量体以外のオリゴマーも比較的多く抽出された可

Fig. 11 Raman spectra for T&T fibers and the oligomer deposited on the surface of SFT treated T&T fiber: top, oligomer (the arrows indicate the bands corresponding to gauche structure of ethylene glycol segment); bottom, T&T fiber (the arrow indicates the band corresponding to trans structure of ethylene glycol segment).

能性があるが今後の検討課題としたい。なお、PWT の場合においても若干のオリゴマーが溶出するが、オリゴマーの組成は SFT の場合と同様であると思われる。

3.3 力学的特性

引張変形挙動を光学顕微鏡により観察した結果、歪みが 5 %に達するとシック部内にランダムにネッキングが発生する様子が確認された。その後、ネッキングはシック部全体に伝播し、繊維がほぼ均一な太さとなり破断に至った。

各処理にともなう引張弾性率、伸び率および引張強さの変化をそれぞれ図 12 に示す。各熱セット繊維について SFT を行うと PWT に比べて引張弾性率が低下し、伸び率は増加し、引張強度は微減する傾向を示した。PET のような準結晶性高分子では、弾性率は直列ラメラ構造モデルを仮定した場合の

Fig. 12 Tensile properties for T&T fibers heat-set, HS at various temperatures and then subjected to PWT or SFT: a, tensile modulus; b, elongation; and c, tensile strength.

非晶部分の配向度に依存する[24]。SFT によるオリゴマーの抽出によって非晶領域の配向性は局所的には向上するが、収縮挙動が示す通り非晶領域には乱れが生じており、このことが弾性率の低下につながったと考えられる。一方、SFT による伸び率の増大は、非晶領域からのオリゴマーの抽出除去と膨潤にともなう非晶セグメントの動きとの作用により、分子鎖の絡み合い密度が低下したためと考えられる。Hobbs らは、超臨界二酸化炭素中で PET の未延伸糸を延伸した後に 2 段目の延伸を施すと、絡み合い密度の低下のために伸び率が大幅に増大することを報告している[25]。しかしながら、このような構造変化は引張強さにあまり反映されなかった。ここで引張強さの測定には各処理後の織度を用いて補正を行った。SFT によるこれらの引張特性の変化に関して、Bach らも同様の結果を得ている[26]。PET 繊維の引張強さが積層ラメラ間の Tie molecule によって発現していると仮定したとき、SFT は PET 繊維中の吸着水による加水分解を生じさせることはなく、また、オリゴマーの移動も Tie molecule に影響を及ぼさなかったことがわかる。

4. 結 論

SFT がポリエステル新合繊の繊維構造に及ぼす影響を調べたところ、PWT とは異なり繊維の膨潤によってオリゴマーが溶出し、このことが繊維の収縮を助長し、単純な熱セットによる前処理では SFT によるオリゴマーの溶出と繊維の収縮を抑制できないことが分かった。なお、オリゴマーの移動によって繊維構造は変化するが、このことは繊維の引張強さに殆ど影響せず、積層ラメラ間の Tie molecule の密度は維持されていると推定された。

文 献

1. E.Schollmeyer, D.Knittel, H.J.Buschmann, G.M.Schneider, and K.Poulakis, DE3906724 (Deutsches Textilforschungszentrum, Germany; 1990).
2. P.L.Beltrame, A.Castelli, E.Selli, L.Villani, A.Mossa, A.Seve, and G.Testa, *Dyes and Pigments*, **39**, 35 (1998).
3. T.Hori et al. *Sen'i Gakkai Preprints*, G-233 (1999).
4. B.L.West, S.G.Kazarian, M.F.Vincent, N.H.Brantley, and C.A.Eckert, *J.Appl.Polym.Sci.*, **69**, 911 (1998).
5. Y.Kawahara, T.Yoshioka, K.Sugiura, S.Ogawa, and T.Kikutani, *J.Macromol.Sci.-Physics*, **B40**, 189 (2001).
6. J.V.Schnitzler and R.Eggers, *J.Supercritical Fluids*, **16**, 81 (1999).
7. K.Hirogaki, I.Tabata, K.Hisada, and T.Hori, *Sen'i Gakkai Preprints*, 56, No3, 78 (2001).
8. K.Hirogaki, I.Tabata, K.Hisada, and T.Hori, *Sen'i Gakkai Preprints*, 56, No1, 28 (2001).
9. M.S.Sfiligoj and P.Zipper, *Colloid Polym.Sci.*, **276**, 144 (1998).
10. S.H.Chang, S.C.Park, and, J.J.Shim, *J.Supercritical Fluids*, **13**, 113 (1998).
11. E.Bach, E.Cleve, and E.Schollmeyer, *Rev.Prog.Color.*, **32**, 1 (2002).
12. Y.Kawahara, T.Kikutani, and M.Tsuji, *Sen'i Gakkai*, **55**, 336 (1999).
13. R.C.Roberts, *Polymer*, **10**, 133 (1969).
14. A.J.Melveger, *J.Polym.Sci.*, A-2, **10**, 317 (1972).
15. D.Terada, Y.Kawahara, M.Iwamoto, and T.Kikutani, *Sen'i Gakkai*, **58**, 342 (2002).
16. T.C.Daman, S.P.S.Port, and B.Tell, *Phys.Rev.*, **142**, 570 (1966).
17. Y.Kawahara, K.Sugiura, S.Ogawa, and T.kikutani, *Sen'i Gakkai*, **57**, 220, (2001).
18. M.S.Sfiligoj and P.Zipper, *Colloid Polym.Sci.*, **276**, 144 (1998).
19. M.J.Drews and C.Jordan, *Textile Chemist and Colorist*, **30**, 13 (1998).
20. A.Konda, *Wayo Women's College Kiyo*, **40**, 181 (2000).
21. A.L.Cimecioglu, S.H.Zeronian, K.W.Alger, and M.J.Collins, *J.Appl.Polym.Sci.*, **32**, 4719 (1986).
22. A.Miyake, *J.Polym.Sci.*, **38**, 479 (1959).
23. K.Yuki, S.Tsuji, M.Hosoda, and K.Tai, *Koubunshi-kakou*, **45**, 2, 25 (1996).
24. M.Takayanagi, K.Imada, and T.Kajiyama, *J.Polym.Sci.*, Part C, **15**, 263 (1966).
25. T.Hobbs and A.J.Lesser, *Polymer*, **41**, 6223 (2000).
26. E.Bach, E.Cleve, and E.Schollmeyer, *Proc. 3rd Int. Symposium on High Pressure Chem. Eng.*, 581 (1996).