ブレンド ポリマー繊維*

是 松 幹 雄**

1. はじめに

繊維製造業界の最近の動きを見ると、新しい汎用繊維を開発しようとする研究とならんで、既存の繊維の改質と特殊用途を目ざす新しい繊維の開発とが、重要なテーマとしてとりあげられているようである。

ポリマーブレンドが既存の繊維の有力な改質手段であるといわれて、すでに久しい。ゴム、プラスチックの分野ではABS樹脂をはじめとして多くの実際的な成功例があり、今日では、新しいポリマーの合成に成功すれば、ただちに既存のポリマーとのブレンドが検討されるほどの普遍化された開発手法になっている。これにくらべて繊維の分野では、最近までブレンドポリマー繊維と呼べるものが大規模に生産販売されて成功した例はなかった。これは末端消費製品に至る工程が、たとえば紡績、織編、染色、仕上などと、他の分野にくらべて非常に長く複雑であって、新しい繊維の評価に莫大な費用と時間とが必要であるという現実的な理由のほか、特にブレンドに伴って起こる結晶度の低下、相分離による紡出繊維の糸質変動、フィブリル化といった問題が致命的な欠

点としてあらわれてくる場合が多かったからであろう。

しかし、最近になって、帝人のメンデル[®]、興人のコーデラン[®]が従来の改質繊維という概念を破った高率ブレンドポリマー繊維として市販されるようになった。この他にもアメリカを中心としてブレンドポリマー繊維と呼ばれる新しい繊維が次々に出てしていると伝えられる。この背景には、ポリマーブレンドに関する基礎理論の進歩、各企業内における技術の集積、ブレンド状態を測定管理する手段の発達などがある。

筆者は20年近い昔に行なったビスコースレーヨンの改質研究に始まり、今日のコーデランの研究に至るまで、繊維製造会社の研究という実際的な立場でポリマーブレンドにたずさわってきたので、この機会にブレンドポリマー繊維に関する経験と問題点を整理して今後の方向を考える出発点にしたい。しかし、筆者の経験は限られた範囲のものであるし、すでに数年前にポリマーブレンド^{1~8)}に関していくつかのすぐれた解説がなされているので、ここではエマルジョン紡糸法についてやや詳しく述べさせて頂き、他は簡単に触れるに止めたい。

2. ブレンドのジメンション

いろいろな性質を持った複数成分を物理的に混ぜ合わせることによって、単一成分では得られない性質を持った構造材料を作るという思想は色々な分野で試みられて成功している。たとえば金属材料における合金、建築材料における積層材などである。

繊維材料についても、マクロな複合方式から順にあげてみると、ボンデット、フェブリック、交織、交編、混織、交捻、コアヤーン、混紡などが成功しており、さらに繊維内でもコンジュゲート、シーズコア、ポリマーブレンドなど、いろいろなジメンションでの複合が行なわれている。今から述べようとするブレンドポリマー繊維は繊維内複合における最もミクロなジメンションのものであるということができよう。

ポリマーブレンドについても各成分の混合のジメンションにしたがって、第1表に示すように、いくつかの段階に分けることができる。

Homogenous Blend は分子オーダーでの均質な混合、すなわち完全に相溶性の系であり、実際的にはニトロセルローズ、クマロン樹脂、塩化ゴムなどのきわめて限られたプラスチックの例が知られているだけである。⁹⁾ 筆者がポリエチレンテレフタレートとポリエチレンオキシベンゾエートとを熔融混合したとき、熔融時間とと

* Fibers from Polymer blends.

** M. Korematu, (株)興人繊維開発研究所 所長

(第1表) ブレンドのジメンション

Homogenous	分子オーダーでの混合
Semihomogenous	光学オーダー以下での均質混合
Microheterogenous	光学オーダーでの均質混合
Macroheterogenous	肉眼判別オーダーでの不均質混合
Hetero-Fil	シースコア, コンジュゲートなど

もに相が均一となり、一見、Semihomogenous から Homogenous Blend に近づくように見えたが、これはエステル交換によるランダム コポリマーの生成によるものであった。¹⁴⁾

一般に作られるブレンド ポリマー繊維は Semihomogenous から Macroheterogenous にいたる範囲のものであるといえよう。さらに、ブレンドの状態にはジメンションのほかにブレンド成分相互間の混合状態の質的な相異を考えねばならない。高柳は両成分間の混合状態を第1図のように表現している。⁶⁾

(第1図) P成分とR成分との混合状態
(斜線はPとRとの分子混合の状態を示す)

(I混合)

両成分がまったく相溶性を示さない場合、両成分は機械的に混合されても、球状の粒子は界面をできるだけ減少しようとする力によってしだいに凝集し、ついには完全に二層に分離するようになる。この系は十分に凍結された状態でのみ安定に存在しうる。両成分間の応力の伝達はファンデルワールス力などによるごく限られたものにすぎない。

(I'混合)

この状態は分散粒子の表面が分散媒ポリマーと化学的

に結合しているもので、一般に安定性は増大し、分散媒に加えられた外力は界面を通して成分間に伝達される。

(II混合とII'混合)

両成分ポリマーの相溶性に限度がある場合、相互が溶解した2相が混在しているII混合と、混合不十分によって溶解相と分散相の2相が混在しているII'混合の状態がある。

これらの場合もI'混合に類似した外力の伝達が行なわれるが、外力に対応する系の機械的性質は溶解にとまって変化している。

(III混合)

両成分の相溶性が完全な場合、両成分の分子オーダーでの均一な混合状態が得られるが、両成分のランダムコポリマーと必ずしも同じ性質を示さない。

以上述べたようにブレンドポリマー繊維の性質には、混合状態のジメンション的な多様性と質的な多様性が重複して影響するので、単に混合成分を選定するといったことの他にブレンドの手段、繊維製造の条件などが重要な因子となり問題を複雑にしている。

3. 力学的性質

ブレンドのジメンションによる力学的性質の変化を河合らは理論的、実験的に解明している。詳細は原報を参照して頂きたいが、結論を以下に引用する。^{1,5)}

河合は、 $E_A = 10^7$, $E_B = 10^{10}$ (単位は dyn/cm^2) の引っ張り弾性率を持った非晶性のA, B成分混合体の弾性率Eと ϕ_B (混合系におけるB成分の混合分率)との関係を理論的に算出し、実験結果と照合している。第2図に示す。

図の $n = \infty$ は理想的な均質ブレンドの場合で、どの

(第2図) n を変化した場合の混合物の弾性率の ϕ_B 依存性

Unit-Cell を探っても、同数の両成分粒子が存在している状態を示し、 $n=1$ は混合状態がきわめて不均質な状態を示している。この両極端はそれぞれ、単純な A・B 2 成分の並列力学模型と直列力学模型に一致する。

この理論は非晶性ポリマーについて展開されているが、結晶性ポリマーでは単一成分であっても結晶相と非晶相とが混在するので、問題はさらに複雑になる。さらにブレンドポリマー繊維の場合には、混合成分の結晶度が混合条件、製造条件によって変化するので理論的に解明つくされているとはいえないであろう。

筆者らの経験でも両成分単独での弾性率よりも低い弾性率を示すブレンド繊維が得られる組み合わせがある。これは両成分の結晶化が混合によって（特に相溶によって）害されるためであろう。

4. ブレンド繊維の実例

4.1 湿式紡糸

ビスコースレーヨンの改質を目的として、古くから広範囲のポリマーブレンドが試みられ特許が提出されている。³⁾ 原,⁴⁾ 板谷が総括しており、筆者らも^{2, 3} の例を発表している。^{15, 16)}

弾性などを改質したビスコースレーヨンが、ハピロン[®]、アドロン[®]、ロンベル[®]、ツインセル[®]などの商標で市販されたことがあるが、現在は一部を除いて大量に造られているということを聞かない。この原因は推測の域を出ないが、多くの場合セルローズに対して 20% 以下の第 2 成分の混合に限られていたこと、改良にともなうコストアップと達成された改質効果とが見合わなかったことなどであろう。

ビスコースに混合されたポリマーはつぎのように分類される。

- (1) ポリビニルアルコールおよびその誘導体
- (2) セルローズ誘導体
- (3) 蛋白質誘導体
- (4) アルカリ可溶性、酸不溶性のポリマー
- (5) 反応性ポリマー
- (6) 高分子エマルジョン

ビスコースに混合するポリマーを選定するに当たって重要なことは、6~8% のカセイソーダを含むビスコースの中に変質せず溶解または分散すること、セルローズザンテート特有の熟成工程を大きく乱さないこと、凝固浴の酸、脱硫浴の高温のアルカリに耐えることなどの諸点である。しかし、インジェクション装置の普及発達に

よって、紡糸直前に一定割合の第 2 成分を連続的に添加混合することができるようになりブレンド可能なポリマーの範囲が拡大した。

著者の古い実験によれば、¹⁶⁾ ポリビニルアルコールに対してアルカリ性で二硫化炭素を反応させて得られるポリビニルアルコールのキサントゲン酸ソーダ、あるいはその部分アセタール化物はビスコースと長時間、均一安定に混合し、しかもこの原液を通常の方法で紡糸して得た繊維は特異な性能を持ち、しかもセルローズの酸加水分解法結晶領域¹⁷⁾の中にまでポリビニルアルコールが均一に混入していることを認めた。また、ポリビニルアルコールのまま、ビスコースに混合した時には、セルローズの中にポリビニルアルコールが島状に混在しているにすぎず、得られた繊維の物性も著しく相異していた。これは、前項に述べた混合のジメンションの差異が物性に影響する実例であろう。

ビスコースの中に、多量のエマルジョンを混合して繊維を作るという広義のエマルジョン紡糸法によっても、興味ある繊維が得られる。ビスコースは安価な曳糸性のあるポリマー溶液であり、今後もブレンドポリマーの素材の一つとして注目されつづけていくであろう。

ポリビニルアルコールを湿式紡糸して得られるビニロンを基体とするポリマーブレンドは弾性、染色性、熱可塑性などの改良を目的として非常に多くの特許が提出されているが、まだ大量に市販されたということ聞かない。

ポリビニルアルコールと混合する場合には、200°C 以上の熱処理と 10% 以上の硫酸を使用するアセタール化の工程が多くの混合ポリマーに対して変質、分解などの障害になっている。ポリビニルアルコールは、その親水性を生かして疎水性ポリマーに混合していく方向をとるべきであろう。

4.2 熔融紡糸

熔融紡糸はポリマーブレンドの際に共通溶剤に溶けねばならないという制限もなく、熔融ならびに機械的な混合による切断にともなうブロック重合体の生成という因子も加わり、ブレンドポリマー繊維の製造には非常に有効な手法である。

現在まで発表された数例について特許などからの推定を記すことにする。

(1) Tricelcon

ナイロン 6 とトリアセテートとのブレンドポリマー繊維で、軽く、腰があり、染色性もす

ぐれている。

(2) メンデル

ナイロンとポリエステルブレンドポリマー繊維であるといわれる。混合割合によって変わった光沢と物性を示す。AC-0001 もまた同じポリマーの組み合わせによるポリマーブレンドで作られている。ナイロンとポリエチレンテレフタレートの間隔的な性質を持ち、タイヤコード分野への進出を目ざしていると伝えられた。

(3) N-44

ナイロン66と芳香族ポリアミドとのブレンドあるいはコポリマーと伝えられる。

熔融紡糸法によってブレンドポリマー繊維を製造する際に、最も問題になるのは繊維の性質が変動しやすいことである。すなわち、平均熔融時間や温度を同一にしてもエクストルーダーの寸法、形状、デッドスペースの大小によって得られた繊維の性質に著しい変動がある。最近の装置はこのような問題が少なくなるように改良されているが、単一成分の変質防止と同程度の装置や条件の管理ではブレンドポリマー繊維の変動を防止することは容易ではない。これはブレンドされる両成分の混合割合を一定にし変質を防止するほかに、両者の混合のジメンション、熔融混合にともなうブロック重合やエステル交換などの化学反応が一定であるように管理しなければならないからである。

4.3 エマルジョン紡糸

この方法は懸濁状態にある高分子物質すなわち、高分子エマルジョンにマトリックスとして適当な高分子溶液を加えて増粘効果と曳糸性を与え、湿式あるいは乾式紡糸によって繊維とし、つぎに熟あるいは溶剤の作用によって粒子を連続化する方法である。この方法から容易に想像されるように得られる繊維はエマルジョン成分とマトリックス成分とのブレンドポリマー繊維であり、さらにこの両成分を複数にすることによって非常にバラエティに富んだ一群のブレンドポリマー繊維が期待できる。

エマルジョン紡糸法に関する総説は¹³⁾ 桜田、岡村、山下によって古く総説されており、筆者もコーデラン(本年1月よりコーデランと改めている)¹²⁾ の紹介の中で触れて¹¹⁾ いる。

エマルジョン紡糸はたとえば高分子エマルジョンをポリビニルアルコール水溶液やビスコースなどに混合してビスコースレーヨンやビニロンの改質をしようという考えかたのものを含めて述べられる場合があるが、この場合にはエマルジョン粒子の連続化についてはほとんど意味を持たせていないので、典型的なエマルジョン紡糸法には含めていない。

さて、この方法で現在工業的に製造されている繊維はコーデランのみなので、これによってその製造方法とブレンドポリマー繊維の性質について説明することにしよう。なお、朝倉が詳細に発表している¹⁰⁾ので参照して頂きたい。

第3図に製造工程を示した。図からわかるようにポリ塩化ビニルとポリビニルアルコール、それに媒体として作用する両者のグラフトポリマー(塩化ビニルが枝)の3者のブレンドポリマー繊維である。エマルジョン

(第3図) コーデランの製造工程(三輪による)

紡糸法によってポリマーブレンド繊維を製造する際に次の2点が重要である。

- (1) エマルジョン粒径が十分に小さく、安定であり、マトリックス水溶液と均一安定に混合し、工業的に十分な時間、安定な紡糸原液になること。
- (2) 紡糸時の凝固に際してマトリックス成分とエマルジョン成分との凝析が円滑に進むこと、また延伸や後処理工程においてブレンド成分の挙動がはなはだしく相違しないこと。

現在市販されている塗料用あるいは繊維加工用のエマルジョンの粒子径は小さいもので 1μ 程度である。コーデランに使用する塩ビエマルジョンは粒径 $500\text{\AA}$ 以下の特殊なものであり、ポリビニルアルコールの水溶液中で塩ビモノマーを重合させることによって、粒子表面にポリビニルアルコールとグラフトした成分を存在せしめてエマルジョンと紡糸原液の安定性を高めている。混合エマルジョンを使用する場合には、紡糸原液を作る

前にエマルジョンのみの混合安定性をしらべることによって紡糸原液の安定性を推定することができる。

エマルジョン、ひいては紡糸原液の安定性と紡糸工程での凝固性とは必ずしも互いに矛盾し合うものではないが、安定性の極度に高い原液を追求すると凝固速度が遅くなり、実際の紡糸上のメリットが減少する。これがエマルジョン紡糸法の最も苦しい点である。

繊維の性質をすぐれたものにするために紡出凝固に続いて延伸熱処理して分子配向と結晶化をさせねばならない。マトリックス成分の配向結晶化とエマルジョン成分の連続化配向の挙動が類似していることが重要である。そのためにはブレンド成分の基本的な特性の他に、ブレンド割合に伴うこれらの挙動の変化をしらべねばならない。

以上の説明で明かなように乳化重合によって得られる高分子エマルジョンを使用するブレンドポリマー繊維では、マトリックスの選定が非常に限られてくる。すなわち、水溶性で、曳糸性と増粘効果があり、しかもエマルジョンの凝析性とマッチし、延伸配向、不溶化といった処理を円滑に行なえるポリマーでなければならない。

これにくらべて高分子エマルジョンの方は相当の自由度を持って選定することができる。特に岡村、山下らが試みたアクリロニトリルのエマルジョン紡糸は共重合体を考えることによって相当の発展性を持つブレンドポリマー群へと展開できるように思われる。

コーデラン繊維の物性の一例を第2表に示した。比
(第2表) 繊維の性質の比較

	ビニロン	コーデラン	ポリ塩化ビニル繊維
比 重	1.26~1.30	1.32~1.34	1.39~1.41
水分率 (%) (20°C 65%RH)	4.0~5.0	2.5~3.0	0~0.9
初期引張抵抗度 (g/d)	25~30	20~25	20~26
伸長弾性度 (3%)	75~80	80~85	80~85
摩耗強度 (回数/3d)	2 000	1 000	850
熱収縮温度 (°C)	180~190	170~180	70~90
溶 剤 の 影 響	有機溶剤にはほとんど溶解しない	同 左	アルコール、ガソリンなどに耐えるトリクレン、アセトンなどで影響される
耐 薬 品 性	濃塩酸、濃硝酸で損傷される	同 左 ただし、ビニロンより高濃度の酸に耐える	非常にすぐれている

重、吸湿率などはコーデランがおおむねポリビニルアルコールとポリ塩化ビニルの1:1のブレンドポリマーと見られるので、ビニロンと塩化ビニル繊維の平均的な値を示している。静的なヤング率を示す初期引張抵抗はむしろ塩ビ繊維に近い。これは熱処理における高温のために塩ビの配向が低下してしまうことが主原因で、無配向塩ビとビニロンとの均質ブレンドとして計算すればほぼ実測値に近い値が得られる。他方、耐薬品性、耐有機溶剤性、乾熱収縮性などはそれぞれの長所をあわせて持っている。

5. む す び

ポリマーブレンドという手法は比較的簡単に手がけられるようであって、実際は非常に複雑な問題があることを述べたつもりである。各種の成分をブレンドすることによって各成分の長所とともに短所も同時に加わってくる。すなわち定性的には $C = \alpha A + \beta B$ で示される。このことは各成分の致命的な欠点を希釈する効果はあるが、長所もまた希釈されることを意味している。また、すでにスケールメリットの出ているポリマーのブレンドであれば問題は少ないが、新しいポリマーの場合には繊維生産品の増加のメリットが各成分ポリマーによって希釈されることも問題になるであろう。

以上のようにブレンドポリマー繊維には多くの制約があるが、新規ポリマーからの汎用繊維を開発することにくらべれば多くの可能性を持っており今後ますます発展していくと考える。

(昭和43年11月5日「不均斉構造の繊維に関する講演会」において発表したものを加筆整理したものである)

文 献

1) 河合、小川; 高分子, 12, 752 (1963)
2) 二宮; 高分子, 12, 760 (1963)
3) 原; 高分子, 12, 783 (1963)
4) 板谷; 高分子, 14, 439 (1965)
5) 河合、宗円; 高分子の物性 (II), 281, 化学同人刊 (1965)
6) 高柳; プラスチックス, 13, 1 (1962-9)
7) 箕浦; 共重合体の合成と物性, 171, 化学同人刊 (1967)
8) 箕浦; 工業材料, 13, 13号, 8 (1965)
9) 桜田; 現代膠質学の展望, 第1集, 78 (1948)
10) 朝倉; 繊維誌, 21, S26 (1965)
11) 是松; 高分子加工, 16, 9 (1967) 他
12) 岡村、山下; 日本化繊研講演集, 12, 60 (1955)
13) 桜田; 樹脂加工, 7, 93 (1958)
14) 是松、増田; 興人社内報 (1960)
15) 是松; 繊維誌, 16, 163, 166 (1960)
16) 是松; 繊維誌, 15, 960 (1959)
17) 前田; 化学と工業, 4, 429 (1951)