

ポリエステルオリゴマー除去剤の開発

神谷 淳* 沢野井康成* 長谷部裕之*

ポリエステル繊維の染色時に染め斑や製品外観悪化の原因となっているポリエステルオリゴマーの除去を目的に、種々のエステル類を加水分解できる希土類元素について、オリゴマー除去活性を検討した。その結果、希土類は繊維表面のオリゴマー低減に有効であり、希土類のLa(III)またはCe(IV)と市販除去剤との併用により、最大で繊維表面のオリゴマー量を0.12wt%にまで低減できることがわかった。希土類の染色への影響では、La(III)はポリエステル染色にあまり影響はなかったが、Ce(IV)は染料に対する分解活性が高く、特にアゾ系よりもアントラキノン系染料への影響が高かった。

キーワード: ポリエステルオリゴマー, オリゴマー除去剤, 希土類元素

Development of a Polyester Oligomer Removal Agent

Jun KAMITANI, Yasunari SAWANOI and Hiroyuki HASEBE

Polyester oligomers contained in polyester fibers are a cause of deterioration in dyed products. In this study, rare earth elements that can hydrolyze various types of ester were examined with regard to their oligomer removing activities. The results showed that the rare earth elements reduced oligomers on the fiber surface. La(III) and Ce(IV) combined with commercial removal agents reduced oligomers on the fiber surface to 0.12wt%. In addition, the influence of rare earth elements on polyester dyeing was examined. As the result, the influence on dye concentration was relatively small in La ; whereas Ce showed high decomposition activity for dye. Its influence was larger on anthraquinone-based dye than on AZO-based dye.

Keywords : polyester oligomer, removal agent of oligomer , rare earth elements

1. 緒 言

ポリエステルオリゴマーは、環状3量体を主成分とする重合度の低い副生成物であり、ポリエステル繊維の中には必ず含まれる(図1)。また、染色加工等の熱処理によって繊維表面に析出し、染め斑や製品外観悪化の原因になっている。特に糸の染色(先染め)では、染液が糸を巻いたボビン(チーズ)内を循環し、オリゴマーが糸に蓄積しやすいことから、有効なオリゴマー除去剤が求められている。これまでのオリゴマー除去剤の効果は、繊維表面から遊離したオリゴマーの分散、再付着の抑制が中心であり、完全に除去することは困難であった。本研究では、種々のエステル類を加水分解することが知られている希土類元素¹⁻²⁾に着目し、新しいオリゴマー除去剤の開発を行った。

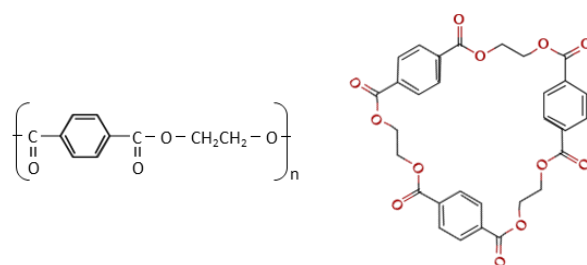


図1 ポリエステルおよび環状3量体オリゴマーの構造

2. 実 験

2. 1 オリゴマー除去実験

試料には83dtex/72fのポリエステル加工糸の丸編み生地を用い、熱風乾燥機で200℃、5分間の熱処理を行い、繊維表面にオリゴマーを析出させた。このポリエステル生地1gを50mM酢酸緩衝液(pH5)中、所定濃度の希土類塩を添加し、赤外線加熱ポット染色機(辻井染機工業(株)・MCD-306EP)で浴比1:200、130℃、60min

*繊維生活部

処理した。冷却後に生地を流水で軽く洗い、自然乾燥させた。なお、希土類は3個の塩化物を用いたが、Ceのみ4個の硝酸第二セリウムアンモニウム塩を用いた。

2.2 オリゴマーの定量

ポリエステル繊維表面の環状3量体オリゴマー(以下オリゴマー)は既報³⁾を参考に、以下の条件で定量した。ポリエステル生地(4~6mg)を1.5mLエッペンドルフチューブに入れ、アセトニトリル0.8~1.2mLを生地濃度が5mg/mLとなるように添加した。30℃で10分間抽出処理後にジーエルサイエンス(株)・GLクロマトディスク(13P)でろ過し、ろ液をアセトニトリル:50mMリン酸緩衝液(pH2.1)=7:3、流速1mL/min、検出波長254nmとした高速液体クロマトグラフィー((株)島津製作所・システムコントローラCBM-20A・UV-VIS検出器SPD-20A)を用い分析した。カラムは逆相カラム(ジーエルサイエンス(株)・Inertsil ODS-3)を用いた。本条件ではオリゴマーは約10.1minに溶出された。オリゴマーのモル吸光係数がジメチルテレフタル酸の3倍と仮定し、濃度既知のジメチルテレフタル酸のピーク面積と両者の分子量からオリゴマー量を求めた。

ポリエステル繊維全体に含まれるオリゴマー量も既報³⁾を参考に次の条件で定量した。5mLエッペンドルフチューブに生地(2~4mg)を入れ、ヘキサフルオロイソプロパノール(0.25mL)を添加し、生地すべてを溶解した。さらにアセトニトリル(4.75mL)を添加し、ポリエステルを析出させた後、先と同様にクロマトディスクでろ過後、高速液体クロマトグラフィーで分析した。

2.3 染色試験

JIS染色堅ろう度試験用添付白布(ポリエステル)1gを赤外線加熱ポット染色機(辻井染機工業(株)・MCD-306EP)を用い、50mM酢酸緩衝液(pH5)中、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を2g/L添加し、染料濃度1%owf、浴比1:200、130℃で60min染色した。分散染料は、分子構造既知のアゾ系染料としてC.I.(カラーインデックス)Red50, 54, 73, アントラキノン系染料として同Red60, 91, 92を用いた。また、それぞれ希土類元素を添加しない染色布との色差(ΔE^*ab)を、測色計(マクベス(株)・M2020PL)を用いて評価した。

3 結果と考察

3.1 全オリゴマー量

表1 ポリエステル繊維に含まれる全オリゴマー量

ポリエステル繊維	全オリゴマー量 (wt%)
56dtex/18f	0.99
56dtex/48f	1.00
83dtex/36f	1.01
83dtex/48f	0.94
83dtex/72f	0.93

ポリエステル繊維を全て溶解し、繊維全体に含まれるオリゴマーを定量した結果を表1に示す。いずれの場合も1wt%前後のオリゴマーが含まれており、大きな差は見られなかった。

図2に、熱処理条件と繊維表面に析出したオリゴマー量の関係を示す。未処理と比べ、200℃/5分間の乾熱処理で20倍以上、さらに染色試験機内における130℃/60minの水中処理で40倍以上に大幅に増加することが分かる。なお、以降の実験では繊維表面にオリゴマーが蓄積した状態を再現するため、200℃/5分間の乾熱処理を行ったポリエステル生地を用い、オリゴマーの除去性能を検討した。

3.2 希土類元素によるオリゴマー除去

希土類のオリゴマー除去活性を検討するため、酸性浴中、モル濃度を一定にした希土類で処理した場合の繊維表面のオリゴマーの残存量を図3に示す(例えば、 $[\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 1.35\text{g/L}$, $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6] = 2\text{g/L}$)。いずれの希土類を用いた場合でも繊維表面のオリゴマー量は

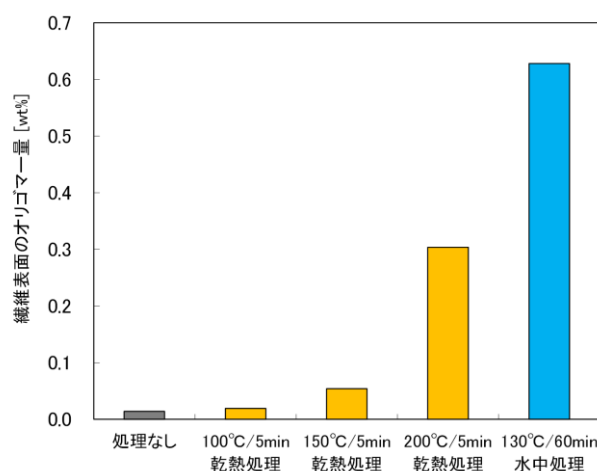


図2 加熱処理と繊維表面オリゴマー量の関係(表1内83dtex/72f)

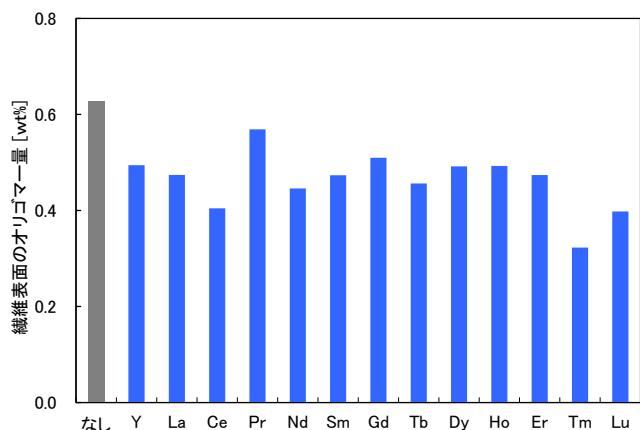


図3 希土類によるオリゴマー除去性能 ([希土類塩]=3.65mM, 130°C, 60min, pH5)

減少した。その活性にはあまり大きな差は見られなかったものの、Ce, Tmの除去活性が比較的高かった。

また、活性が比較的高かったCeと試薬価格が最も安価なLaについて、オリゴマー除去活性の濃度依存性を検討した結果を図4に示す。La, Ceどちらの場合も5mM程度までは濃度増加と共に繊維表面のオリゴマー量は減少したが、それ以上の濃度では大きな除去効果は認められなかった。

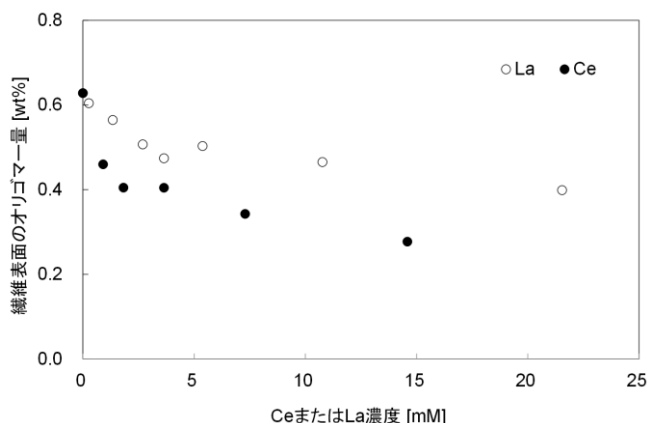


図4 LaまたはCeによるオリゴマー除去性能の濃度依存性(130°C, 60min, pH5)

3.3 市販除去剤との比較

様々なオリゴマー除去剤が市販されているが、基本的にはオリゴマーの分散と再付着抑制を目的としたものである。そこで、入手しやすい4種類の除去剤と希土類とのオリゴマー除去性能を比較した結果を図5に示す。いずれも濃度を一定(2g/L)にして比較したところ、Ceは4種類の除去剤の内、2種よりも優れた効果を

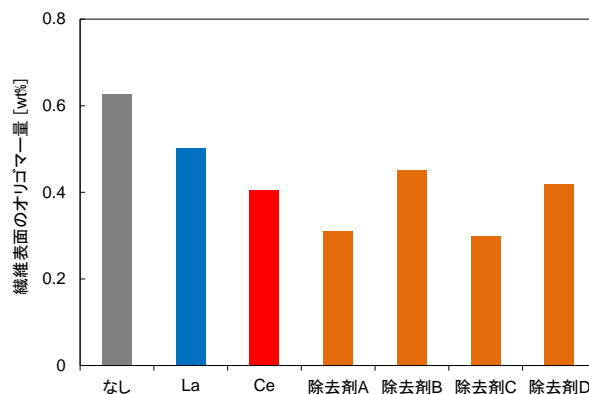


図5 市販除去剤または希土類によるオリゴマー除去性能 ([希土類塩]または[除去剤]=2g/L, 130°C, 60min, pH5)

示したが、Laはいずれの除去剤よりも劣っていた。

3.4 市販除去剤との併用効果

希土類塩と市販除去剤を併用したところ、オリゴマー除去性能の大幅な性能向上が見られた。Laとの併用を図6に、Ceとの併用を図7に示す。Laのみでは繊維表面に約0.5wt%のオリゴマーが残存したが、除去剤Aを2g/L添加すると1/4の0.12wt%に減少した。また、Ceの場合は除去剤B, Cとの併用が効果的であり、オリゴマーは1/3の0.12wt%にまで低下した。

図8は、Laと除去剤Aを併用した時の繊維表面を走査型電子顕微鏡で観察したものである。Laのみでは粒子状オリゴマーの付着が確認されるが、除去剤Aとの併用ではほとんど付着していないことがわかる。この併用効果については、除去剤によって繊維から剥離し

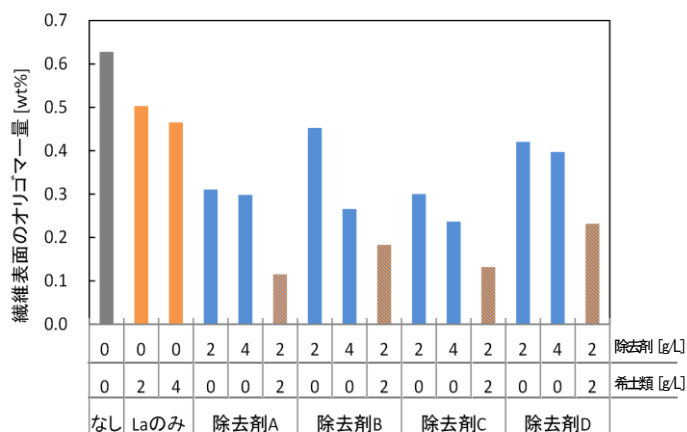


図6 Laと市販除去剤併用時のオリゴマー除去性能 (130°C, 60min, pH5, グラフ下数字の上段は除去剤濃度, 下段はLaCl₃·7H₂O濃度)

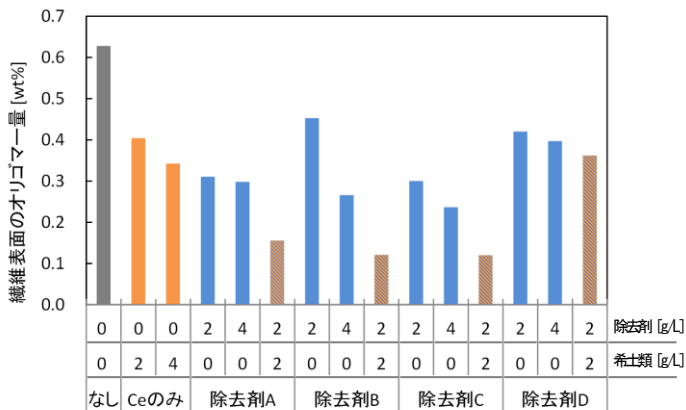


図7 Ceと市販除去剤併用時のオリゴマー除去性能 (130°C, 60min, pH5, グラフ下数字の上段は除去剤濃度, 下段はCe(NH₄)₂(NO₃)₆濃度)

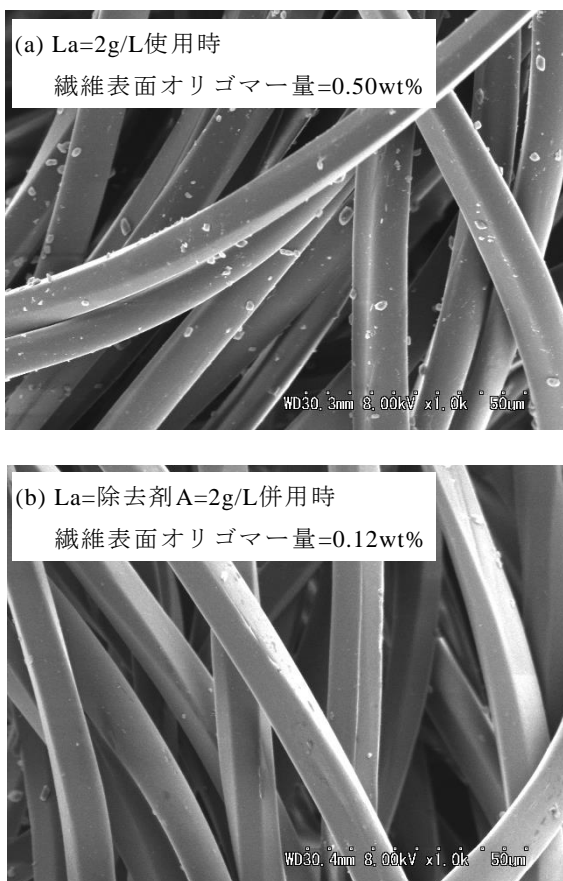


図8 繊維表面のSEM観察結果

たオリゴマー粒子が処理液中の希土類元素により分解されたためではないかと考えられる。

3. 5 染色への影響

希土類元素添加によるポリエステル生地染色への影

響を, 2.3記載の条件で検討した。希土類を添加しない場合の生地の色を基準として, 希土類添加時の生地との色差を測定した結果を図9に示す。Laでは色差が小さかったが, Ceでは染色が大きく阻害された。染料の構造別では, アゾ系よりもアントラキノン系染料に対する影響が大きかった。Ceは, 分散染料を酸化分解するためと考えられる。

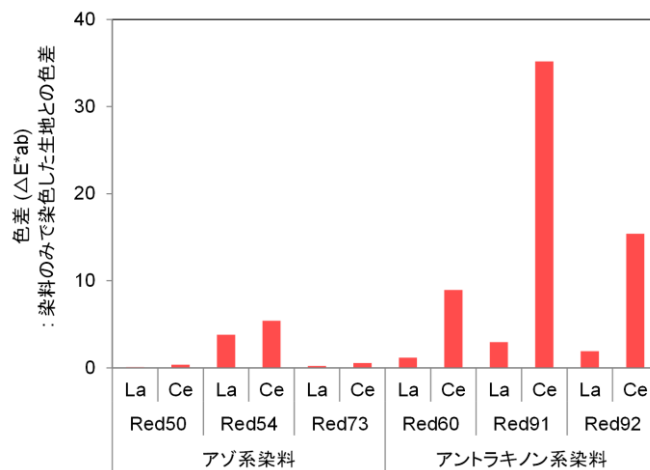


図9 希土類元素のポリエステル染色への影響

4. 結 言

- (1)希土類塩は酸性浴中で, いずれの元素もポリエステル繊維表面のオリゴマーを除去し, Ce(IV), Tm(III)が比較的大きな除去活性を示す。
- (2)La(III)とCe(IV)は市販オリゴマー除去剤と併用することで除去性能が大幅に向上し, 繊維表面オリゴマー量を0.12wt%程度に減少させることが出来る。
- (3)Ce(IV)は分散染料によるポリエステル染色を阻害し, 特にアントラキノン系染料への影響が大きい。なお, La(III)ではCe(IV)ほど大きな影響は見られない。今後は本研究成果を活用して, 企業と共に実用化に向けての検証を行ってきたい。

参考文献

- 1) Y. Matsumoto, M. Komiya. DNA hydrolysis by rare earth metal ions. Chem. Express. 1992, vol.7, p.785-788.
- 2) Morio Yashiro, Tohru Takarada, Sachiko Miyama, Makoto Komiya. Cerium(IV)-cyclodextrin complex for peptide hydrolysis in neutral homogeneous solutions. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, p.1757-1758.
- 3) 茶谷悦司, 長谷川撰. 酵素によるポリエステルオリゴマーの除去. 愛知県産業技術研究所研究報告, 2008, p118-121.