

酵素によるポリエステルオリゴマーの除去

茶谷悦司^{*1}、長谷川撰^{*2}

Removal of Oligomers from the Surface of Polyester Fibers Using the Enzymes

Etsushi CHAYA^{*1} and Osamu HASEGAWA^{*2}

Owari Textile Research Center, AITEC^{*1*2}

ポリエステルのオリゴマーは、染色中に繊維内部から析出し、染料の凝集を誘発し目づまり事故を起したり、繊維表面に付着して製織性、編み立て性の低下や白粉事故などのトラブルの原因となっている。そこで、ポリエステル繊維を分解酵素で前処理することにより染色時のオリゴマー析出を抑制し、オリゴマートラブルを解消するための研究を行った。乾熱処理によりオリゴマーを繊維表面に移動させた後に最適反応条件で酵素剤を作用させることにより、効果的にオリゴマーを除去することができた。

1. はじめに

ポリエステル繊維は、ポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂を繊維化したもので (以下 PET 繊維と表記) 強度や耐熱性などで優れた性能を有し、また、原料価格が安価であるなど経済性にも優れるため、最も普及している合成繊維である。

PET 繊維において、大きくクローズアップされている問題点としてオリゴマー問題がある。PET に含まれるオリゴマーは工業的に様々なトラブルを引き起こしている。例えば、昇華したオリゴマーが、紡糸口金に付着し製造能率を低下させたり、製品表面へオリゴマーが析出し製品の外観を劣化させるといったトラブルの原因となっている¹⁾。

オリゴマー問題の根本的な解決策は、ポリマー合成および紡糸時にオリゴマーを生成させないことであり、様々な研究が行われているが^{2) 3)}、オリゴマーを完全に無くすことは現在のところ不可能である。

また、PET 繊維から後処理でオリゴマーを除去する方法としては、オリゴマー溶解性のある有機溶媒で抽出除去する方法⁴⁾、超臨界液体を用いて抽出除去する方法⁵⁾、界面活性剤で分散除去する方法⁶⁾、アルカリ前処理法で溶解除去する方法⁷⁾などが提案されている。これらの方法は、工業的に実現することが困難であったり、消費エネルギーを増大させたり、排水負荷を増大させたりするため、これらの方法に代わる環境に配慮したオリゴマー除去方法の確立が望まれている。

そこで本研究では、PET オリゴマーを分解酵素で前処

理することによりオリゴマー析出を抑制し、オリゴマートラブルを解消することを目的に研究を行った。

2. 実験方法

2.1 使用酵素剤および薬剤

起源、特性の異なるエステル分解酵素 (リパーゼ、エステラーゼ) 10 種類と酸化酵素 (ラッカーゼ) 2 種類を酵素メーカーから提供を受け、実験に使用した。

これらのうち、PET オリゴマーモデル物質であるエチレングリコールジベンゾエート (以下 EGDB と表記) の分解活性が高いリパーゼ、ラッカーゼ 1 種ずつをオリゴマー除去試験に用いた。

2.2 酵素処理によるオリゴマー除去

2.2.1 使用糸

番手 (フィラメント構成本数、単糸 / 双糸など)、艶消し剤の有無、熱処理の有無などが異なる PET 原糸とそれを染色処理した糸を入手し、オリゴマー含有量を測定するため、またオリゴマーの熱移動挙動の把握のために用いた。さらに、糸染め後、製織工程で白粉事故が発生した染色糸を入手し、オリゴマー除去試験に用いた。

2.2.2 オリゴマーのサーモマイグレーション処理

オリゴマーのサーモマイグレーション (熱移動) 挙動を把握するため、固定枠に取り付けた PET 原糸を所定の温度に設定した恒温乾燥機中で所定時間熱処理した。

2.2.3 酵素剤によるオリゴマー除去処理

PET 糸約 100mg を酵素剤の 0.1% 溶液 (リパーゼ: pH 6、酸化酵素: pH 5 の緩衝液にそれぞれ溶解) 5ml

*1 尾張繊維技術センター 加工技術室 *2 尾張繊維技術センター 加工技術室 (現食品工業技術センター発酵技術室)

中に浸漬し、60、30分処理した。その後95、10分間失活処理し、水洗、乾燥した。

またPET系約100mgを、水酸化ナトリウム(2g/l)ハイドロサルファイトナトリウム(2g/l)市販のオリゴマー分散剤(2g/l)を含む溶液5ml中で、80、30分オリゴマー除去処理を行った。

2.2.4 オリゴマーの定量

(A)ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)法：わた状に細かく裁断したPET系を、10ml容のメスフラスコに入れ、精秤した(約5mg)。HFIP0.3mlで溶解させたのち、アセトニトリル8mlを加え、ポリマーを析出させた。続いてアセトニトリルで10mlにフィルアップし、上澄みをHPLC分析に供した。

(B)アセトニトリル抽出法：約1cm長に裁断したPET系を、10ml容のメスフラスコに入れ、精秤した(約10mg)。アセトニトリル8mlを加え、室温で10分間攪拌しながらオリゴマーを抽出した。アセトニトリルで10mlにフィルアップし、HPLC分析に供した。

HPLC分析は、Intelligent HPLC System Gulliver Series(日本分光(株)製)を使用した。カラムはCrestPak C18S、4.6×150mm(日本分光(株)製)を使用した。溶離液はCH₃CN/H₂O=70/30(v/v)を使用した。流速は1.0ml/minとし、分析温度(カラム温度)は40とした。検出はUV243nmで行い、試料注入量は20μl(サンプルループ容量)とした。EGDB検量線を作成し、EGDBと環状三量体の分子量比を補正係数としてHPLCで求めたピーク面積から三量体量を算出した。

2.2.5 電子顕微鏡観察

PET繊維の表面観察は、イオンスパッタリング装置JFC-1100(日本電子(株)製)により白金コーティングした後、走査型電子顕微鏡JSM-T330(日本電子(株)製)を用いて加速電圧5kVで行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 原系と染色系のオリゴマー含有量の測定

原系および染色系に含まれるオリゴマー量を、HFIP法、およびアセトニトリル抽出法で定量分析した。そのクロマトグラムの一例を図1に示す。HFIP法のクロマトグラムから、PET繊維のオリゴマーの主成分は、エチレングリコールとテレフタル酸ユニットが3つ結合した環状三量体であった。この方法では、PET繊維に含まれる三量体全量を定量できると考えられるため、この方法で定量した三量体量を、以下「オリゴマー全量」と表記した。一方、アセトニトリル抽出法では、三量体の一部しか定量できないことがわかった。この方法で溶出される三量体の一部は、繊維表面近傍のものであるか否かは

不明であるが、ここではこの方法で定量した三量体量を便宜的に「表面のオリゴマー量」と表記した。

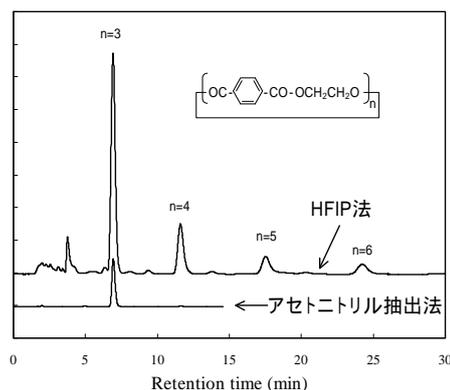


図1 PETオリゴマーのHPLCクロマトグラム

PET原系に含まれるオリゴマー全量は、原系重量の約1.5%であった。原系の種類によってオリゴマー全量に差がみられ、加工系(タスラン系)はレギュラー品(ブライト、セミダル)より若干少なかった。表面のオリゴマー量にも差が見られ、原系製造条件、加工系製造条件の差などの影響が示唆された。熱処理工程を経る加工系の表面のオリゴマー量は、レギュラー品よりも多かった(図2)。

また、染色系に含まれるオリゴマー量を同様に評価した。レギュラー品の染色系のオリゴマー全量は若干減少し、表面のオリゴマー量は増加した。染色中に染浴中に溶出したオリゴマーが凝集し、繊維表面に再付着したため、また高温染色により繊維内部のオリゴマーが表面へ移動したため(サーモマイグレーション)と考えられた。一方、タスラン系染色系は、オリゴマー全量はあまり変化せず、表面のオリゴマー量は増加した。このことからこれら加工系は、オリゴマーの染色液中への溶出量が少なく、高温染色によるサーモマイグレーション効果の寄与が大きいと考えられた(図2)。

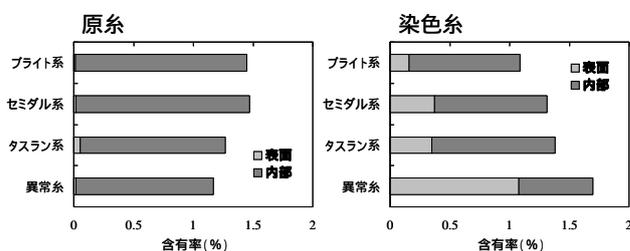


図2 原系と染色系のオリゴマー(三量体)含有率

一方、製織工程で白粉事故が発生した異常系の染色後の表面のオリゴマー量は、1%以上を示し、染色前の値から増大していた(図2)。これは、染色処理によって染液中に出たオリゴマーが凝集し、染液を循環させているう

ちにフィルター効果で局所的に留まったためと考えられた。

染色前後の表面のオリゴマー量の定量結果から、原系のオリゴマー含有量から染色後のオリゴマーのサーモマイグレーションを予測することは困難であること、また染色前の表面のオリゴマー量が微小であることから、前処理でオリゴマーの除去処理をすることは効果が期待できないことがわかった。

そこで、オリゴマーのサーモマイグレーションを簡易評価する方法と、サーモマイグレーションさせたオリゴマーを効果的に除去する方法について検討することとした。

3.2 オリゴマーサーモマイグレーションの簡易評価方法の検討

原系を 80～200 で乾熱処理し、表面のオリゴマー量を定量した(図3)。乾熱処理により繊維内部のオリゴマーがサーモマイグレーションにより繊維表面に移動するため、定量値が増大した。また電子顕微鏡での繊維表面の観察によってもオリゴマーの移動が確認された(図4)。このように染色前の原系を乾熱処理することによりオリゴマーを繊維表面に移動させ、染色に先立ちこれを除去することは有効であると考えられる。熱処理条件は、糸物性への影響(収縮、硬化など)、染色性への影響、オリゴマー除去のし易さ等を考慮し、慎重に設定する必要がある。

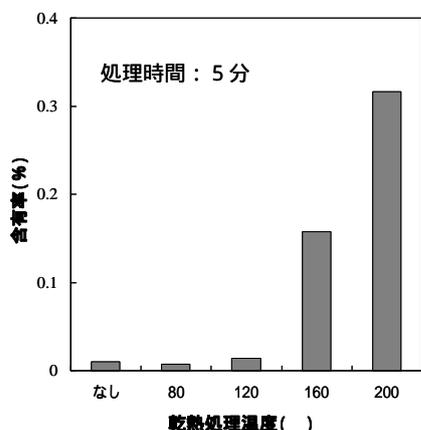


図3 乾熱処理条件とオリゴマー含有率

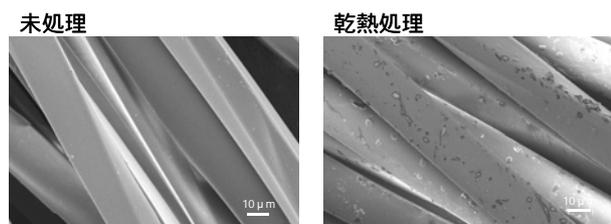


図4 PET 繊維表面の外観変化

また、オリゴマー移動のし易さを予想するためにも乾

熱処理は有効である。オリゴマー移動のし易さがわかれば、対策処理がしやすい。そこで、200 で 10 分乾熱処理した糸の所定量(30mg)を、アセトニトリル 10ml に浸漬し表面オリゴマーを溶解させ、243nm における吸光度を測定した。この値と HPLC で定量した表面のオリゴマー量とは相関が認められ、吸光度測定という簡易な方法で乾熱処理によるオリゴマーのサーモマイグレーションが予測できることがわかった。(図5)

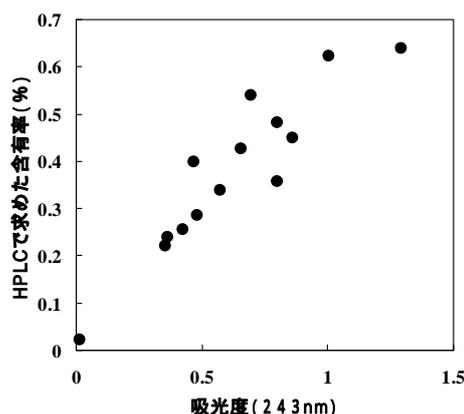


図5 HPLC 定量値と簡易吸光度測定値との相関

3.3 乾熱処理した PET 系の表面オリゴマーの酵素による分解除去

乾熱処理を行った PET 原系を基質として 60、30 分の酵素反応を行った。また比較のためにアルカリ還元洗浄によるオリゴマー除去(80、30 分)も行った。乾熱処理でサーモマイグレーションしたオリゴマーは、還元洗浄によって容易に除去できないことがわかった。一方、リパーゼ、ラッカーゼ単独および併用、また分散剤の添加などを検討した結果、原系の表面オリゴマーを 0.1%以下まで低下させることができた(図6)。

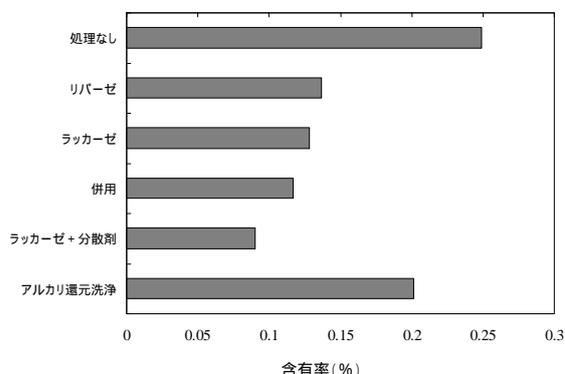


図6 乾熱処理で移動させたオリゴマーの除去

3.4 染色後白粉トラブルの発生したポリエステル系の表面オリゴマーの酵素による分解除去

染色後白粉トラブルの発生した PET 系を基質として

3.3 と同様にオリゴマー除去処理を行った。白粉トラブル系の表面には比較的軽く再付着したオリゴマーが多いことから、乾熱処理でサーモマイグレーションしたオリゴマーよりも容易に除去できた。リパーゼ、ラッカーゼ単独およびそれらの併用、また分散剤の添加などを検討した結果、1%以上あった表面オリゴマーを0.1%以下まで低下させることができた。(図7)

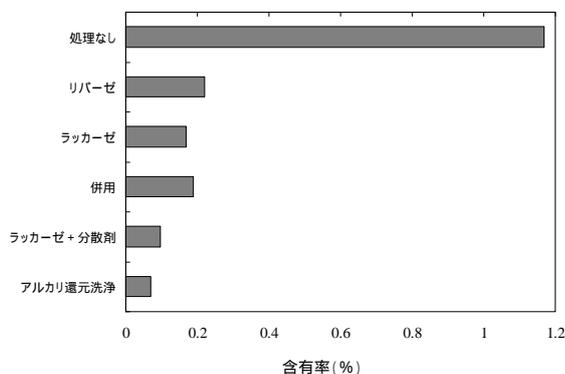


図7 凝集再付着したオリゴマーの除去

4. 結び

本研究の結果をまとめると以下ようになる。

- (1) オリゴマーのサーモマイグレーションを予測するための簡易評価方法を確立したことにより、危険度にあわせた精練、染色、後処理工程の選択ができるようになった。さらに原系、染色系のオリゴマー含有量データを蓄積することによって、予測精度の向上を図る必要がある。
- (2) オリゴマートラブルの危険度が高いと判断されたものに対して染色処理前に乾熱処理を行ってオリ

ゴマーを繊維表面へ移動させ、それに続く酵素処理でオリゴマーを効果的に除去することができるようになった。乾熱処理の糸物性や染色性に対する影響等を把握し、条件の最適化を行う必要がある。

- (3) 染色によりオリゴマーが規定量以上付着していると認められたものに対し、酵素処理等の後処理を行うことで効果的に除去できるようになった。

この結果は、溶出したオリゴマーの再付着の可能性が低い、大浴比の理想的な条件で得られたものである。オリゴマーのサーモマイグレーション、凝集、再付着には、原系の特性、染色条件(温度、時間、使用染料・助剤、染色濃度、浴比)、染色液の流れ(流量、流速、巻き密度、詰め込み方法)、脱水、乾燥条件などが影響するため、これらの条件の最適化も併せて検討する必要がある。

付記

本研究の一部は、「内藤科学技術研究助成金」を受けて実施した。

文献

- 1) 笠原健史：染色工業，44，263-272 (1996)
- 2) 特許公開 2006-316095，帝人ファイバー
- 3) 特許公開平 10-266082，東レ株式会社
- 4) 特許公開 2002-88644，藤重昇永
- 5) 特許公開 2005-23218，東洋紡績
- 6) 特許公開 2001-295136，松本油脂
- 7) Yiqi Yang and Shiqi Li: *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 32, 42 (2000)