

論文

回収 PET ボトルによるオリゴマー難溶出性繊維の開発

山本 清志* 藤田 茂* 伊藤 浩志** 河原 豊***

Preparation of Polyester Fibers Using Post Consumer PET Bottles for Preventing Cyclic Oligomer Migration

Kiyoshi Yamamoto*, Sigeru Fujita*, Hiroshi Ito**, Yutaka Kawahara***

Poly(ethylene terephthalate) (PET) recycled from post consumer bottles was used as a component of bicomponent polyester fibers to prevent cyclic oligomers from migrating to the fiber surface during a dyeing process. An analysis of cyclic oligomers using high performance liquid chromatography indicated that recycled PET contained only half as much cyclic oligomers as regular polyester fibers. From an analysis of the difference between the cyclic oligomer content of polyester fibers before and after heat treatment, it was found that cyclic trimer accounted for the majority of the oligomer migration, and the cyclic trimer migrated faster in high-speed spun fibers than in conventional spun and drawn fibers. High speed spinning was conducted to prepare sheath/core type bicomponent fibers consisting of recycled PET of high molecular weight, and virgin PET of low molecular weight. When the recycled PET was used as a sheath component in the bicomponent fibers, it provided an effective barrier to reduce the migration of cyclic trimer. An analysis of birefringence and Lorentz density demonstrated that the recycled PET component in the bicomponent fibers had higher oriented crystallization than single component fibers, which were prepared from a blend of the recycled and virgin PETs under the same high speed spinning condition.

キーワード: 回収 PET ボトル, 芯鞘複合繊維, 環状オリゴマー, 高速紡糸, 液体クロマトグラフィー

Keywords: Recycled PET, Sheath/core type bicomponent fibers, Cyclic oligomers, High-speed spinning, Liquid chromatography

1. はじめに

PET ボトルリサイクルが進展する一方でボトル自体の生産量も拡大しており, その結果ポリエステル製品全体の生産量は増加傾向にある。生産増に伴う環境負荷の増大が懸念されるため, それぞれの製造工程においてきめ細かく環境負荷要因を見直していくことが重要になると思われる。

一般的なポリエステル繊維には不純物として環状オリゴマーが 1~2 wt%含まれており, これが染色工程で繊維から溶出して繊維表面や装置内壁に析出する問題がある。そこで製品不良や工程トラブルを回避するため, 一般的には洗浄工程を設けるが, これが相当量の廃液発生につながってしまう。

PET ボトルからの再生した原料はコストが高く品質が劣るため, 新品原料と混合して利用されることも多いが, ボトル用原料自体は固相重合で製造されているため, 一般的な繊維・フィルム用原料よりも分子量が高く, 環状オリゴマー含有量も少ない⁽¹⁾。したがって, 再生原料を用いることによって繊維中の環状オリゴマー量を減らし, 染色工程での溶出量を少なくすることができるといえる。

一方, 分散染料が繊維に吸着する場合と同様に環状オリゴマーの溶出が拡散律速であれば, 繊維構造によってもオリゴマーの溶出性を変えることができる。そのため再生原料と新品原料を鞘と芯それぞれに配置した複合繊維において鞘成分を高結晶化すれば, 繊維内部に環状オリゴマーを効果的に封じ込められるはずである。複合繊維を高速紡糸で製造する場合, 熔融粘度が高い成分の配向結晶化が選択的に増進することが知られている⁽²⁾。したがって, 再生原料の分子量を新品原料よりも高くし, かつ高速紡糸することによって所望の複合繊維が得られるものと考えられる。

本研究では, 再生原料を鞘側に配置した芯鞘型複合繊維の高速紡糸を行い, 染色工程で環状オリゴマーが溶出しにくい再生ポリエステル繊維を開発することを目的とする。これにより PET ボトルリサイクルの促進とポリエステル繊維製造工程における環境負荷低減の両立を図る。

2. 実験方法

2.1 繊維の試作

はじめに, 繊維からのオリゴマー溶出特性を調べるため, 紡糸・インライン延伸装置を用いて単一原料の繊維を試作した。装置概要および試作条件を図1および表1にそれぞれ示す。このとき, ホール数 96 のノズルを用い, 温度を 295 °C, 吐出速度を 160 g/min とした。ここでは V-F と R-F

* 八王子支所

** 東京工業大学大学院有機高分子物質専攻

*** 群馬大学生物化学工学科

は延伸糸, R-H は高速紡糸繊維とみなした。次に, 芯鞘構造が溶出性に及ぼす影響を調べるため, 複合紡糸・高速巻取装置を用いて芯鞘複合繊維を試作した。装置概要と複合紡糸成分を図2と表2にそれぞれ示す。表中のB-Bにおけるブレンド成分とは, 重量比1:1の再生原料と新品原料を, 2ペン型2軸押出機によって熔融混合したものである⁽³⁾。このとき, 単一ホールの芯鞘複合繊維用ノズルを用い, 温度を290℃として芯鞘各成分の吐出速度が共に3.2 g/minとなるよう設定した。

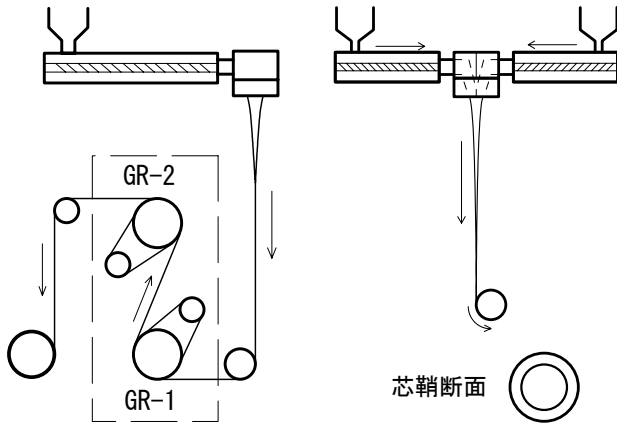


図1. 紡糸・延伸装置概要

図2. 複合紡糸装置概要

表1. 単一原料による試作条件

	原料 (IV/dLg ⁻¹)	GR-1 / GR-2	
		km/min	℃
V-F	新品 (0.64)	4.5 / 6.0	90 / 140
R-F	再生 (0.63)	4.5 / 6.0	90 / 140
R-H	再生 (0.63)	6.0 / 6.0	90 / 140

表2. 芯鞘複合繊維成分

	芯成分/鞘成分 (IV dL/g)
B-B	ブレンド/ブレンド
V-R	新品(0.53)/再生(0.67)
R-V	再生(0.67)/新品(0.53)

2.2 オリゴマーの溶出処理

蒸留水 100 mL 中に浸漬した試作糸 50~100 mg をステンレス製容器内に密閉し, それを予め一定温度に昇温した送風加熱恒温器内にセットして振とうしながら熱処理を行った。試作糸の染着性を調べる場合は, 分散染料 AN-SE (日本化薬株式会社) 12.5 mg を溶解した染液 100 mL 中にて同条件で熱処理を行った。このとき密閉容器のセット後 1 時間が経過した時点熱処理開始時刻と定めた。また, 密閉容器内の水温を熱電対でモニターし, 飽和した温度を熱処理温度とした。ちなみに 120℃に設定した恒温器で 8 時間熱処理した場合, セット後 1 時間経過時の密閉容器内水温は 117℃で, 熱処理中の飽和温度は 119℃であった。処理後の繊維を 30℃のパークレンで 3 時間洗浄し, 環状オリゴマーを溶出分と残留分に分別した。熱処理方法の概要と分別

手順を図3に示す。

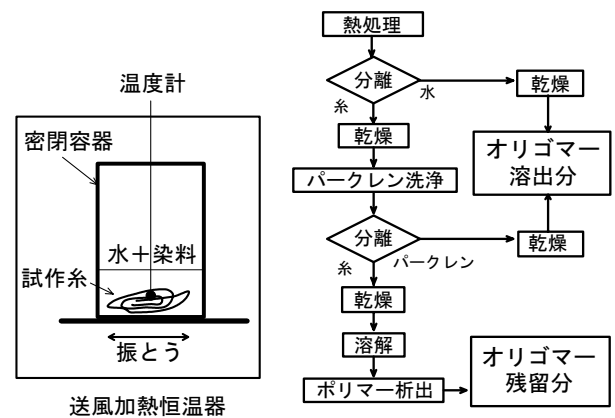


図3. 溶出処理の概要および分別手順

2.3 環状オリゴマー定量および繊維構造解析

PET 試料 50 mg をヘキサフロイソプロパノール 1 mL で溶解し, さらにクロロホルム 3 mL で希釈した溶液をアセトニトリル中に攪拌しながら投入し, ポリマー分を再沈させた。アセトニトリル溶液が 50 mL となるようにメスアップし, ろ過した液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 測定に供した。HPLC 移動相はアセトニトリル/水 (70/30, vol比) 混合溶液とし, その流量を毎分 1.5 mL と定めた。40℃に保温した逆相カラム HRC-ODS (島津製作所) で試料を分離し, 検出波長 242 nm に設定した UV 検出器 SPD-10AV (島津製作所) によって試料濃度を測定した⁽⁴⁾。ジメチルテレフタル酸 (DMT) と環状オリゴマー構成単位の UV 吸収量が等しく, また吸収量は構成単位数に比例すると仮定し, DMT 検量線を補正して各環状オリゴマーの検量線を作成した。このとき構成単位と DMT の分子量比 (192/194) を補正係数として用いた。HPLC で繊維に吸着した染料のピーク面積を測定し, 吸着に寄与した染料仕込重量を求めた。この値を繊維重量で規格化し, 便宜的な染着指数とした。

沸水収縮率は, 長さ 100 mm の繊維を 95℃, 2 分間の条件で熱処理した場合の寸法変化から求めた。

試作した複合繊維各成分の構造を独立に調べるため, 干渉顕微鏡によって複屈折とローレンツ密度を測定した⁽²⁾。また, ローレンツ密度にパラメータ 4.049 g/cm³ を乗じ, 繊維の密度に換算した⁽⁵⁾。

3. 結果および考察

3.1 原料および製法による溶出性への影響

試作糸 V-F を 129℃ の水中で 4 時間熱処理した後, 図3の手順にしたがって溶出分と残存分オリゴマーを分別した。それぞれの環状オリゴマーを HPLC 法で定量分析し, 得られたクロマトグラムを比較した結果を図4に示す。溶出分のクロマトグラムに現れたピークはほぼ 3 量体の環状オリゴマーのみであった。このため溶出性評価は環状 3 量体の変化に限定して解析を行った。

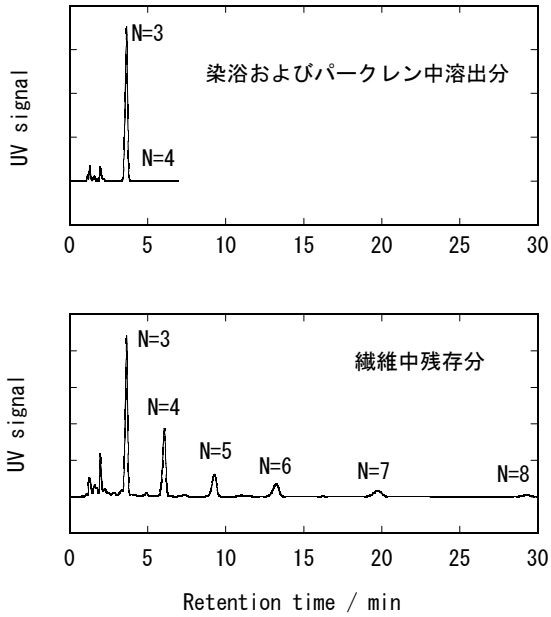


図4. HPLC で得られたクロマトグラム

表1の単一原料繊維における環状3量体含有量と物理特性を表3に示す。V-FとR-Fを比較すると、繊維構造に有意差は無いが3量体含有量が半減していることがわかった。これは再生原料を使用した効果といえる。一方R-FとR-Hの結果から、製造法によって3量体含有量が変わることはなく、繊維構造における配向度すなわち複屈折について延伸糸R-Fの方が高速紡糸繊維R-Hよりも高くなることが確認できた。

表3. 単一原料繊維の環状3量体含有量と物理特性

	環状3量体 wt%	複屈折	密度 g/cm ³
V-F	1.00	0.131	1.381
R-F	0.50	0.126	1.381
R-H	0.53	0.104	1.381

各繊維を129℃の水中で熱処理した場合における、処理時間と環状3量体残存量との関係を図5に示す。いずれの試作繊維についても時間経過に伴い3量体が減少し、長時間後には一定値に落ち着く様子が見られるが、R-Fに比べると明らかにR-Hの溶出速度が高い結果となった。一般的な高温染色条件は130℃で1時間程度であり、これに近い条件においてはV-F、R-H、R-Fの順に溶出量が多くなるといえる。表3の結果に再度注目すると、V-FとR-Fの溶出性の差異には3量体含有量の違いが影響しており、R-FとR-Hの差異には製造法に起因する繊維構造の違いが影響しているはずである。高速紡糸繊維は延伸糸よりも相対的に配向度が低く、3量体の溶出速度が上昇するため、染色工程で想定される環状オリゴマーの堆積問題について特に注意する必要があると思われる。

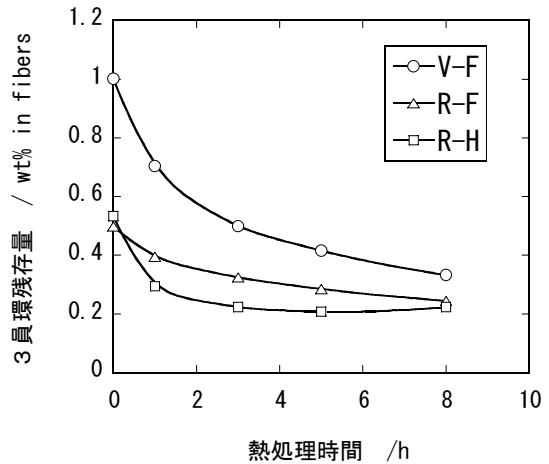


図5. 単一原料繊維の溶出性比較

3.2 芯鞘化による溶出抑制

表2における3種の複合繊維を巻取速度3~7 km/minの範囲で紡糸し、119℃の染浴で1時間染色した後の環状3量体残存率を図6に示す。ここでの残存率は染色前の3量体含有量で基準化した値で、難溶出性を示すものである。難溶出性については、いずれの巻取速度でもV-R、B-B、R-Vの順となっており、高分子量の再生原料を鞘側に配置した場合が最も優れる結果となった。また、難溶出性の巻取速度依存性については5 km/minで最も溶出しにくくなり、それ以上の巻取速度域では全体的に溶出しやすくなりながら各複合繊維間の格差が広がる傾向を示した。

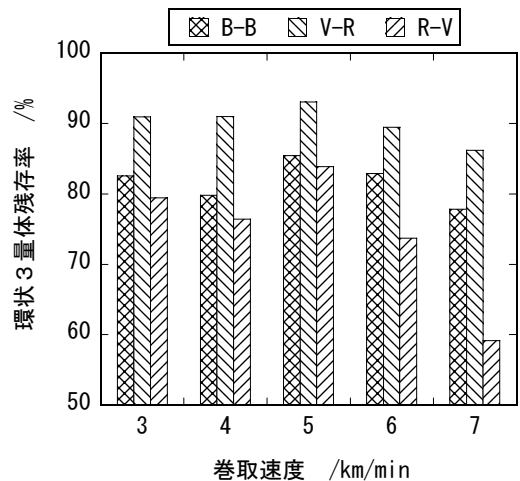


図6. 各芯鞘複合繊維の溶出性比較

試作繊維の実用性を確認するため、表2における3種の複合繊維について、巻取速度に対する沸水収縮率の変化を求めた。結果を図7に示す。巻取速度5 km/min付近で収縮率が急激に低くなり、6 km/min以上でほとんど収縮しなくなる傾向となった。高い沸水収縮率を示す繊維は、高温染

色でさらに大きな収縮率になると予想されるため、一般用途には不適である。したがって高速紡糸繊維としては巻取速度 6 km/min 以上のものに実用性を見出すことができる。

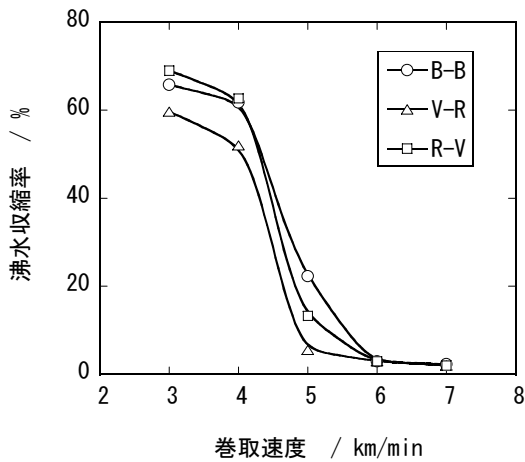


図7. 各複合繊維の巻取速度に対する沸水収縮率変化

試作繊維における巻取速度と染着指数の関係を図8に示す。巻取速度 6 km/min 以上の範囲において R-V の染着性がやや高く、それに V-R と B-B がほぼ同レベルで続く結果となった。一般的なポリエステル繊維を想定した B-B との間に有意差が無いことから、高速紡糸で製造した V-R の染着性に大きな問題はないと判断できる。

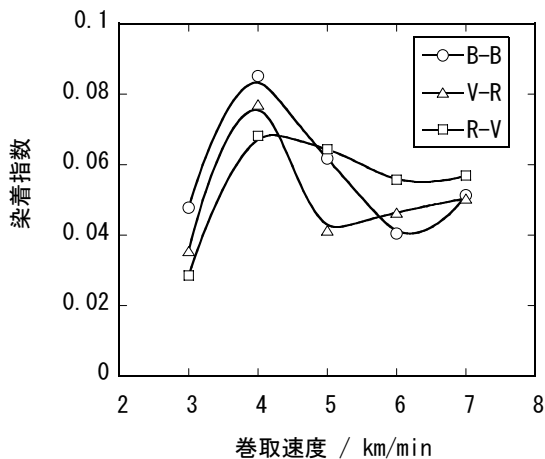


図8. 各複合繊維の巻取速度に対する染色性変化

以上の結果から、巻取速度 6 km/min で得た V-R が最も実用性と難溶出性のバランスに優れた高速紡糸繊維であるといえる。

3.3 芯鞘複合繊維の構造

干渉顕微鏡によって V-R 各成分の複屈折と密度を独立に求めた。巻取速度に対するそれぞれの変化について、B-B

の場合と併せてプロットした結果を図9に示す。B-B のプロットと比較すると、V-R 鞘側に配置した再生原料成分の結果が上方に、芯側に配置した新品原料成分の結果が下方に位置しており、巻取速度が高いほど芯鞘成分間の差が拡大する傾向となった。相対的に高分子量である再生原料成分の熔融粘度が高くなり、複合紡糸特有の繊維構造が形成されたと考えられる⁽²⁾。3量体含有量の少ない再生原料を鞘側に配置し、配向結晶化を促進することによって、芯成分が持つ3量体を繊維中に封じ込め、大幅な溶出抑制につながったものと思われる。

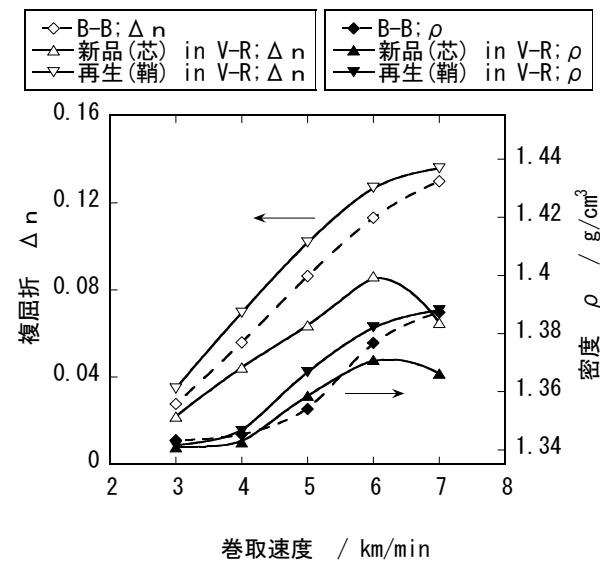


図9. 芯鞘複合繊維各成分の繊維構造形成

4. まとめ

回収 PET ボトルから再生した原料を鞘側に配置し、高速で複合紡糸することによって配向結晶化を進めることによって、オリゴマー難溶出性のポリエステル複合繊維を得た。これによりオリゴマー洗浄で発生する廃液処理に係るコスト削減が期待でき、PET ボトルリサイクルの高度化と環境負荷低減に貢献できると考えられる。

(平成 18 年 10 月 16 日受付, 平成 18 年 12 月 12 日再受付)

文 献

- (1) 湯木和男編：飽和ポリエステル樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社），p.168（1989）
- (2) 鞠谷雄士，有川禎昭，高久 明，奥居徳昌：「芯鞘型複合繊維の高速紡糸における繊維構造形成」，繊維学会誌，Vol.51, No.9, p.416（1995）
- (3) 栗田彦彦，片桐正博，山本清志，鞠谷雄士，伊藤浩志：「回収 PET ボトルを原料とする高付加価値繊維製品の開発（第 2 報）」，東京都立繊維工業試験場研究報告，Vol.48, pp.1-5（2000）
- (4) 日本分析化学会編：新版高分子分析ハンドブック（紀伊国屋書店），p.744（1995）