高圧処理を利用した海島型複合短繊維のアルカリ分割

石川県工業試験場 木水 貢, 山本 孝
福井大学工学部生物応用化学科 久田研次
福井大学大学院工学研究科 堀 照夫
日本バイリーン株式会社 宮口典子, 山口俊平

Alkali Hydrolysis of Islands-in-the-Sea Type Conjugated Short-cut Fibers under High Pressure

Mitsugu Kimizu,^{*1,*3}, Takashi Yamamoto^{*1}, Kenji Hisada^{*2}, Teruo Hori^{*3},
Noriko Miyaguchi^{*4}, and Shunpei Yamaguchi^{*4}

^{*1} Industrial Research Institute of ISHIKAWA Prefecture, 2-1 Kuratsuki, Kanazawa, Ishikawa 920-0223, Japan

^{*2} Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

^{*3} Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

^{*4} Japan Vilene Co. LTD., 7 Kitatone, Souwa-machi, Ibaraki 306-0213, Japan

Abstract: The conjugated staple fiber of polyester (PET) and polypropylene was divided by the alkaline hydrolysis under the high pressure conditions over 100 MPa. The decomposition of the sea element, PET, was accelerated with the temperature and pressure. The addition of the cationic surfactant also enhanced the reaction rate when the concentration was more than 0.5 g/L. At high surfactant concentration, the acceleration effect was saturated. The high-pressure alkaline hydrolysis gave the fine polypropylene staple fiber by complete elimination of the sea matrix.

(Received 21 June, 2004; Accepted 30 August, 2004)

1. 緒 言

極細繊維を用いた繊維製品は、その繊維の表面積の大きさ、柔らかさ、なめらかさ、繊維間に生ずる微細構造等により柔軟性、ワイピング性、撥水性の特徴を有し、産業資材分野において各方面で幅広く用いられている。極細繊維を製造するには幾つかの方法があり、その代表的な方法として2成分以上の素材から複合繊維を紡糸し、その繊維を分割することで細い繊維を得るものである。2成分以上の複合繊維には海島型、分割・剥離型、多層型があり、これらの複合繊維から極細繊維を得る方法には、溶剤等による一成分の溶解・分離、機械的に剥離、化学処理による剥離等の方法がある[1]。今回検討した繊維は海島型複合短繊維(海成分:ポリエチレンテレフタレート, 島成分:ポリプロピレン)であり、分割させて極細繊維を得る方法としては、海成分であるポリエステルをアルカリによる加水分解によって除去し、島成分であるポリプロピレンの極細繊維を得るものである。この複合短繊維の溶解処理によ

る分割方法は、処理中の攪拌(絡み合い、分割斑)や処理液の廃棄において幾つかの問題点を抱えている。そこで、このアルカリ分割法の効率化を図ることを目的として、超高压条件での処理を検討した。100 MPaを超える高压下でアルカリ処理を行うと、アルカリ剤と高分子の距離や相互作用などの変化により溶解処理の効率向上が期待できる。我々はこれまでに、100 MPaを超える高压下におけるポリエステル繊維のアルカリ処理への圧力、温度等の効果について報告してきた[2,3]。

本研究では、海島型(ポリエステル/ポリプロピレン)複合短繊維のアルカリ分割において、圧力、温度および界面活性剤の添加が分解性へ与える影響について検討した。

2. 実 験

2. 1 試 料

試料として、カット長は約 1.5 mm の海島型複合短繊維(繊度 3.5dTex, 海成分:ポリエチレンテレフタレート, 島成分:ポリプロピレン重量比; 52:48, PP 繊維数 61

Fig. 1 SEM image of cross section of the conjugated short-cut fiber (× 2000).

本, PET IV 値 0.6) を使用した。図 1 には, 今回使用した海島型複合短繊維の電子顕微鏡写真による断面を示す。断面に確認される複数の凹凸のうち凸部分が, 島成分であるポリプロピレン部分である。

2. 2 アルカリ溶液の調製

海島型複合短繊維と濃度 10.7 wt% の水酸化ナトリウム水溶液 (以下 NaOH 水溶液と称す) の浴比は 1:10 と設定し, 密閉可能なポリ袋中にて反応を行った。また, 繊維表面のアルカリ処理においては処理斑が生じやすいため, その斑を少なくするためにカチオン系界面活性剤 (主成分はベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド) を添加し, その促進効果についても検討した。

2. 3 高圧処理

一定量 R_0 の複合短繊維試料と NaOH 水溶液を入れた袋を高圧処理装置にて各条件で処理を行った。装置は, ピストン直圧型の圧力装置で, 約 5 分で所定圧力に到達できる。高圧処理した試料は, 処理後直ちに蒸留水によって洗浄し, 乾燥後に重量 R_t を測定した。この後, 95 °C 以上の 10.7 wt% NaOH 水溶液で 3 時間以上アルカリ処理を行い, 繊維

Fig. 2 Weight loss of the conjugated staple fibers by alkali hydrolysis as a function of the treating pressure at 60°C for 30 min. The concentration of the surfactant: 0g/l (□), 0.5 g/l (○), 1.0 g/l (△), and 3.0 g/l (▽).

に残存していたポリエチレンテレフタレートを十分に取り除いた後に, 洗浄・乾燥してポリプロピレン繊維の重量 R_p を測定した。ここで重量減少率を次式により算出した。

$$\text{Weight Loss (\%)} = \frac{(R_t - R_p)}{(R_0 - R_p)} \quad (1)$$

2. 4 活性化体積

高圧下におけるアルカリ処理の変化量を推定するため, アルカリ加水分解反応を擬一次反応とし, 次式より加水分解の反応速度定数 k を導いた。

$$\ln \frac{(R_t - R_p)}{(R_0 - R_p)} = -kt \quad (2)$$

また, 圧力による反応速度定数 k への効果を定量化するため, van't Hoff により式(2)のように定式化された反応速度に対する静水圧効果の基礎理論を用い, 活性化体積を算出した。

$$V = -RT \left(\frac{\ln k}{P} \right)_T \quad (3)$$

ここで, V は活性化体積, R は気体定数, T は温度, P は圧力を示す。遷移状態論において, 活性化体積は処理の初期状態から反応による遷移状態に移行する際に生ずる体積変化のことである。アルカリ濃度や促進剤添加による活性化体積の増減を測定することで, 各処理条件による反応状態が推測できる。今回は, 活性化体積の処理温度および界面活性剤の添加量による変化について検討した。

3. 結果と考察

3. 1 高圧条件下でのアルカリ減量

図 2 に, 処理圧力を変化させて処理温度 60°C で 30 分間減量処理を行ったときの重量減少率の変化を示す。処理圧力の増加にともなって重量減少率が増加した。また, 界面活性剤を添加すると重量減量率が無添加時よりも 20 ~ 30% 促進されたが, 処理圧力が変化しても促進量は変化し

Fig. 3 Weight loss of the conjugated staple fiber by alkali hydrolysis as a function of the treating pressure at 100 °C for 30 min. The concentration of the surfactant: 0g/l (□), 0.5 g/l (○), 1.0 g/l (△), and 3.0 g/l (▽).

Fig. 4 Accelerating effect of the surfactant on the alkali hydrolysis of the conjugated fiber at 60 °C for 30min. Treating pressure: 50 MPa(□), 100 MPa (○) , 200 MPa(△), and 300 MPa(▽).

Fig. 5 Accelerating effect of the surfactant on the alkali hydrolysis of the conjugated fiber at 100 °C for 30 min. Treating pressure: 50 MPa(□), 100 MPa (○) , 200 MPa(△), and 300 MPa(▽).

なかった。図3には、処理温度 100 °C において同様の実験を行った結果をまとめた。界面活性剤を添加しない場合には、60 °C、80 °C で処理したときより圧力による促進効果が大きく現れた。また、界面活性剤の促進効果も 60 °C のとき顕著に認められ、処理圧力 100 MPa 以上ではポリエチレンテレフタレート成分がほぼ分解されるに至った。

処理温度 60 °C において 30 分間減量処理したときの、界面活性剤による促進効果を図4に示す。添加した界面活性剤の濃度が 1.0 g/l まででは、添加濃度に伴い重量減少率が増加したが、1.0 g/l 以上の高濃度に界面活性剤を添加しても重量減少率の促進は飽和した。80 °C において処理した場合においても、重量減少率は増加するものの促進効果の飽和は同様に 1.0 g/l 付近で生じた。100 °C まで加熱して減量処理を行うと、界面活性剤添加による減量促進効果が顕著となり、約 1.0 g/l の界面活性剤を添加することで海成分であるポリエチレンテレフタレートがほぼ分解された(図5)。

3. 2 高圧アルカリ減量反応の活性化体積

図6には、高圧処理したときの重量減少率から式(2)を用いて算出した反応速度定数 k の処理圧力による変化を示す。界面活性剤の有無にかかわらず、アルカリ加水分解反応の反応速度は処理圧力とともに増加した。

式(3)に従い、図6の傾きから活性化体積 $\Delta V^\ddagger$ を算出し、その処理温度による変化を図7に示す。界面活性剤を無添加の系では、80 °C において活性化体積が極小となるような傾向を示した。これは、ポリエチレンテレフタレートのガラス転移温度が影響しているものと考えられる。80 °C では繊維表面で起こっている加水分解反応が、ガラス転移温度による僅かなミクロブラウン運動が阻害しているが、さらに温度を上げるとミクロブラウン運動が活発化し、アルカリ剤が繊維内部に分散しやすくなり、反応が起こる領域を増加し、それにともない活性化体積が増すものと推察した。また、界面活性剤を添加すると、活性化体積が減少したが、界面活性剤の添加量を変えても活性化体積はほぼ

Fig. 6 Rate constants on the alkali hydrolysis as a function of pressure at 80 °C. The concentration of the surfactant: 0 g/l (□), 0.5 g/l (○), 1.0 g/l (△), and 3.0 g/l (▽).

同じであった(図8)。これは、ポリエステル織物を高圧下でのアルカリ減量処理に対して、界面活性剤添加したときと活性化体積に及ぼす影響と同様の傾向を示している²⁾。カチオン系界面活性剤は塩基性であることから、加水分解反応の触媒として作用することも考えられるが、添加濃度により促進効果がほとんど変化しなかったことから、直接反応に関与しないかたちで重量減少率の向上に寄与していると考えている。現在のところ、アルカリ加水分解により生じる疎水性の生成物が界面活性剤によって除去される効果を有力視している。繊維のアルカリ減量反応は不均一反応であるため、繊維表面に生じた生成物を取り除き、分解されるべきポリエチレンテレフタレートが常に露出している状態となるために、反応が効率的に進行すると推測している。

3. 3 電子顕微鏡写真

図9には、アルカリ処理した短繊維の走査電子顕微鏡写真(1000倍; a:重量減少率約55%, b:重量減少率約95%)を示す。重量減少率55%では、島部分のポリプロピレン

Fig. 7 Activation volume of the alkali hydrolysis as a function of temperature. The concentration of the surfactant: 0 g/l (□), 0.5 g/l (○), 1.0 g/l (△), and 3.0 g/l (▽).

Fig. 8 Activation volume of the alkali hydrolysis as a function of the surfactant concentration. The reaction temperature: 60 (□), 80 (○) and 100 (△).

(a)

(b)

Fig. 9 SEM images for the conjugated staple fibers obtained after alkali hydrolysis (×1000). Weight loss: (a) 55 % and (b) 95 %.

繊維がはっきりと確認できるものの、残っているポリエチレンテレフタレートが皮のようになり分割できずに束となっていることがわかる。ポリプロピレンの分割はポリエチレンテレフタレートの重量減少率 30%程度から一部分割が始まり、重量減少率 95 %ではほとんど海成分であるポリエステルがなくなっているため、島部分のポリプロピレンの極細短繊維がきれいに分割して広がっていることがわかった。(図 9b)また、分割の状態を温度、圧力、界面活性剤の添加量等で比較したところ、その分割状態はポリエチレンテレフタレートの重量減少率に影響されていた。

4. 結 言

海島型（ポリエチレンテレフタレート／ポリプロピレン）コンジュケート短繊維の分割方法について、50MPaを越える高い圧力下でポリエチレンテレフタレートのアルカリ加水分解処理による割繊方法を試み、その圧力、温度およびアルカリ加水分解反応促進剤等による分解性へ

の影響について検討した。

その結果、処理圧力、処理温度の増加により重量減少率が向上し、カチオン系界面活性剤の添加により重量減少率が促進されることを確認した。また、処理圧力に伴う反応速度定数の変化から導き出される活性化体積は、界面活性剤の添加により減少することを明らかにした。界面活性剤の添加量によって、促進効果が変化しなかったことから界面活性剤は直接反応性を変化させるものではないが、不均一反応の反応場を活性化することにより反応を促進するものと考えた。

文 献

- 1) 繊維学会編，“最近の紡糸技術”，高分子刊行会，京都，p.205 (1992).
- 2) Y. Shimbo, M. Kimizu, T. Abe, A. Tukuda, *Sen'I Gakkai Preprints*, G-121(1997).
- 3) M. Kimizu, Y. Shimbo, T. Hori, T. Abe, *Fiber Preprints, Japan*, P277(2000).