糖ラクトンを用いた PET 布の親水化加工(3) — グルコノラクトンとの反応におけるマイクロ波照射の影響 —

大阪市立工業研究所 大江 猛・吉村由利香

Enhancement of Hydrophilicity of PET Fabric by Sugar-lactone (3) —Influence of Microwave Irradiation on Reaction with Gluconolactone—

Takeru Ohe and Yurika Yoshimura

Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

Abstract : Our previous works indicated that reaction of PET fibers having amino groups with sugar-lactone enhanced the hygroscopic properties of PET fibers largely, but their reaction speed was very slow. In this paper, we investigated the irradiation conditions of microwave to shorten their reaction time. Interestingly, reaction of PET fibers with gluconolactone in the presence of 1000 W microwave irradiation was complete within 30 min, which reaction speed was about 50 times compared with the above conventional heating. Furthermore, their other fiber properties such as mechanical strength and dyeing ability were also examined to clarify the mechanism of this microwave-assisted reaction. (Received 22 December, 2008 ; Accepted 28 April, 2009)

1. 緒 言

マイクロ波加熱の食品の分野での利用は古く、現在では、食品の解凍、加熱、殺菌などの用途で家庭用から業務用まで幅広く用いられている。マイクロ波の特徴として、水などのマイクロ波を吸収できる対象物を直接加熱することが知られており、通常の電熱器を利用した加熱方法よりも短時間で効率よく加熱することができる。そのため、マイクロ波を利用した電子レンジは、料理には欠かすことのできない加熱器具になっている。一方、繊維分野でのマイクロ波の利用は、食品の分野と同様に、加熱時間の短縮や省エネルギーの観点から、熱源として大量のエネルギーを必要とする染色の分野への応用が期待された。しかしながら、マイクロ波照射下で、染めむらが起こらないように繊維を均一に加熱することが難しく、工業レベルではほとんど利用されていない。その原因としては、従来の染液の温度むらに併せて、マイクロ波の干渉波による電波むらが大きく影響している。現在、繊維の加熱・乾燥、不織布などの繊維間の接着、天然繊維の殺虫・殺菌など厳密な温度管理を必要としない分野でマイクロ波加熱が利用されている。

その一方で、ここ 10 年の間に、有機合成化学の分野を中心に、マイクロ波加熱の利用が再び脚光を浴びるようになった。これは、マイクロ波加熱装置の低価格化とともに、反応媒体の温度および圧力の制御、有機溶媒の利用など有機化学の基礎研究に必要な機能を持ったマイクロ波加熱装置の開発が進んだこと、さらには、マイ

クロ波に特有の反応系の発見、エネルギー問題や環境問題などの社会的な背景が主な原因となっている。特に、研究レベルにおいては、マイクロ波の物質間の吸収効率の違いを利用することによって、反応基質、その遷移状態、反応溶液を選択的に加熱できることから、反応時間の短縮、高収率、高選択、副生成物の低減など興味深い結果が数多く報告されている[1-6]。これらの結果は、化学反応を利用した様々な高分子反応への応用も期待されており、マイクロ波を利用した新しい染色・加工技術の開発にも期待が持てる。当研究室においても、温度制御可能なマイクロ波加熱装置を利用した染色・加工技術に関する基礎研究を行っており、直接染料を利用した綿布の染色やナイロン繊維の有機溶媒中での熱加工において、従来の加熱方法とは異なる実験結果を得た[7,8]。特に、ナイロン繊維を有機溶媒中で加熱処理した場合、バルク溶液中の溶媒分子だけでなく、繊維中に含まれている溶媒に対してもマイクロ波を吸収することができるため、従来の加熱方法よりも効率良く繊維自身を加熱することができた。このマイクロ波の特徴を応用することによって、加工時間の短縮、加工条件の緩和(低温加工、非加圧系での加工など)、熱的に不安定な加工剤の利用など従来加熱とは異なる新しい繊維加工技術の開発が期待できる。

一方、当研究室では、疎水性の高いポリエステル繊維の表面に親水性の高い糖類を化学的に導入することによって、吸湿性の高いポリエステル繊維の開発にも取り組んでいる[9-11]。特に、アミノ基を導入させたポリエステル繊維と糖の酸化物である糖ラクトンを反応させるこ

Fig. 1 Scheme of reaction of PET fiber with gluconolactone by microwave irradiation.

とによって(図1), 繊維の吸湿性を数倍～十数倍まで増加させることに成功している。しかしながら, 疎水性で結晶性の高いポリエステルと親水性で立体構造の高い糖類との反応は極めて遅く, 十分な繊維物性を得るためには, 長時間反応させる必要がある。比較的分子サイズの小さな単糖類であるグルコノラク톤を用いた場合でも, 十分な吸湿性を得るためには24時間以上の反応時間を必要とした。本報では, マイクロ波加熱を利用した繊維加工技術への応用として, ポリエステル繊維とグルコノラクトンとの反応におけるマイクロ波の照射条件を検討し, 反応時間と反応後の繊維の吸湿性の関係について調べたので報告する。さらに, マイクロ波照射条件下で親水化させたポリエステル繊維の各種繊維物性(機械強度, 染色性)についても測定を行ったので併せて報告する。

2. 実験

2.1 試薬および試験布

グルコノ-1,5-ラクトン(以後, グルコノラクトン), DMSO, 酢酸, 酸性染料(C.I. Acid Red 52)の試薬類はナカライテスク(株)よりそれぞれ入手し, これらの試薬はさらなる精製をしないで以下の実験に用いた。また, ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維は, (株)色染社から購入した染色堅ろう度試験用の標準白布(タフタ)を利用し, 反応に用いる前にヘキサン, メタノール, 蒸留水で洗浄し一晩かけて十分に乾燥させた。

2.2 マイクロ波加熱による PET(NH₂) 布とグルコノラクトンとの反応

マイクロ波照射実験は温度センサーを備えた業務用電子レンジ(松下電器産業(株)製 NE-TC5(周波数 2.45 GHz, 最大出力 1000 W))を用いて行った(図2)。装置の特徴として上面と下面から独立してそれぞれ 500 W のマイクロ波を連続照射することができる。1000 W のマイクロ波は上下両面から, 500 W のマイクロ波が必要な場合は下面からのマイクロ波を照射した。また, 500 W 以下のマイクロ波を照射する場合は, マイクロ波の吸収材として装置内に 200 ml の水の入った 2 個のビーカーを決められた位置に設置して同様の実験を行った。はじめに, 100 ml のビーカーに 0.125 mol/l のグルコノラク톤を溶解させた DMSO 溶液 100 ml を入れ, 溶液の温度を 23℃に保ってか

ら電子レンジの中央部に設置した。そこに一定の大きさに切断した PET(NH₂)布(10 cm × 10 cm)を加えた。ここで用いた PET 布はエチレンジアミンとの反応によって繊維表面にアミノ基を導入しており(反応温度: 20℃, 反応時間: 4 hr), 反応の詳細は以前の論文ですでに報告している[9]。マイクロ波の照射は目的の温度(80-105℃)に到達するまで連続的に行い, その後は一定の温度を保つために適時マイクロ波照射を行った。一定時間加熱を行った後, PET 布を取り出しメタノールおよび蒸留水で十分洗浄後, 乾燥させた。以前の報告と同様に[9,10], 反応後の PET 繊維の IR スペクトルを測定することによって, グルコノラクトンと PET(NH₂)布との反応を確認した。

一方, 対照実験としてシリコンオイルの入ったバスと投げ込み式のヒーターを用いて従来加熱を行った。従来加熱では昇温速度が遅く, マイクロ波加熱と比較するために次の方法で実験を行った(上記の加熱装置の場合, 23℃から 100℃までに約 8 分の加熱時間を必要とした)。オイルバスに先程と同様の DMSO 溶液 100 ml の入った 200 ml のマイヤーフラスコを設置し, 液温が一定温度(80-100℃)になるまで加熱した。液温を確認後, 一定の大きさに切断した PET(NH₂)布をフラスコ内に入れた。一定時間加熱後, PET 布を取り出しメタノールおよび蒸留水で十分洗浄後, 乾燥させた。

2.3 繊維物性の測定

2.3.1 吸湿性の測定

PET 布の水蒸気吸着・脱着等温線の測定は, ガス吸着測定装置(日本ベル(株)製 BELSORP 18S)を用いて行った。試料は PET 布を 4.0 cm × 4.0 cm の大きさに切断し, 十分

Fig. 2 Illustration of microwave machine in this work

に真空乾燥させたものを用いた。はじめに、25℃、相対圧 P/Ps が 0.99 になるまで水蒸気を吸着させ、その後、相対圧が 0.10 になるまで水蒸気を脱着させた。また、吸湿性の評価基準としては、相対圧が 0.80 の時の脱着時の水蒸気吸着量を用い、以下にまとめた。

2.3.2 機械強度の測定

PET 布の機械強度は、PET 布の引張強度の相対比より評価した。引張強度は、引張強度試験機(株島津製作所製 AGS-5kNJ)によって測定した(測定条件: 20℃, 50rh%)。ただし、試料は PET 布を 2.5cm × 23cm に切断したものを用い、試験前のチャック間の距離を 15cm に固定後、引張速度を 200mm/min の定速条件で測定を行った。また、マイクロ波照射前の PET(NH₂) 布の引張強度は、158N/cm であった。

2.3.3 染色実験

PET 布の染色は、エチレンジアミンとの反応で導入されるアミノ基と相互作用できる酸性染料(C.I. Acid Red 52)を用いて実験を行った。酸性染料 0.15g を 60℃ に温めた 200ml の 0.03% 酢酸水溶液に溶かした。そこに、表面加工をした PET 布(10cm × 10cm)を入れ、60 分間沸騰した状態で染色を行った。染色終了後、PET 布を取り出し、水道水で十分洗浄した。染色後の PET 布上の染料濃度は積分球を装着した紫外可視分光光度計(株島津製作所製 UV-3100A)から得られた 550nm での反射率より算出した K/S 値によって評価した。ここで得られた K/S 値は、繊維上に染色された染料濃度に比例する値として報告されている[12]。

3. 結果と考察

3.1 マイクロ波照射と反応温度の影響

はじめに、マイクロ波照射下での PET 繊維とグルコノラクトンとの反応と反応温度の影響について検討した。ここでは、マイクロ波の照射エネルギーを 1000 W に固定して実験を行った。以前に、ナイロン繊維を用いた加熱実験と同様に[8]、マイクロ波照射下では溶液の加熱速度は非常に速く、検討した温度設定では、DMSO 溶液は 30 秒以内に目的の温度に到達した。次に、グルコノラクトンと反応させた PET 繊維の水蒸気吸着量について調べた。図 3 には、マイクロ波照射時間に対する PET 繊維の水蒸気吸着量をプロットした結果を示す。検討した温度条件では、いずれの場合にも反応時間と共に水蒸気吸着は大きく増加した。さらに、溶液の反応温度が増加するにつれて反応速度は大きく増加し、興味深いことに、100℃ および 105℃ の温度条件では約 30 分で反応が終了することが分かった。これは、従来加熱よりも 50 倍近く反応時間が短縮された結果を示している。従来加熱に対しても同様に、グルコノラクトンとの反応による水蒸気吸着量の影響を調べたところ、我々の予想に反して、反応温度 100℃ の場合、20 分以下の反応時間でマイクロ波加熱よ

Fig. 3 Influence of microwave heating on hygroscopicity of PET fabric reacted with gluconolactone (solid lines : microwave heating at 80 - 105 °C, dotted lines : conventional heating (CH) at 80 - 100 °C).

Fig. 4 Influence of addition of gluconolactone on hygroscopicity of PET fabric reacted with gluconolactone (solid lines : gluconolactone additive, dotted lines : no additive, MW : microwave heating at 100 °C, CH : conventional heating at 100 °C).

りも高い水蒸気吸着量を示す結果を得た。この実験結果を詳細に調べる目的で、グルコノラクトン無添加の条件で同様の実験を行った。得られた結果を図 4 に示す。グルコノラクトンを添加しない系についても、水蒸気吸着量の増加量は小さいものの、加熱時間と共に水蒸気吸着量が増加した。特に、従来加熱では、加熱後 5 分間で顕著に増加した。おそらく、加熱された DMSO 溶媒が PET

繊維に入り込み、繊維表面の結晶状態を変化させて水蒸気吸着量が増加したと考えられる。一方、マイクロ波加熱では、その効果は遅く約 30 分間かけて水蒸気吸着量は増加した。これは、以前に検討した DMSO 中でのナイロン繊維の熱処理の結果と逆の傾向を示した[8]。PET 繊維とナイロン繊維におけるマイクロ波の加熱効果の違いに対する明確な理由は現段階では明らかではないが、おそらく、次の 2 点が今回の水蒸気吸着量の増加に対して影響を与えたと推測できる。1 つは、ガラス転移点の低いナイロン繊維とは異なり、高温条件でも PET 繊維の結晶性が高く繊維中にマイクロ波を吸収できる溶媒分子が入りにくい点、もう 1 つは、繊維自身の電波の吸収効率がナイロン繊維よりも低いことから、繊維自身のマイクロ波加熱が期待できない点が考えられる。つまり、DMSO 溶液中の PET 繊維へのマイクロ波加熱の場合、繊維中ではなく、バルク中の溶媒分子を中心に加熱されたと考えられる。さらに、マイクロ波照射下では、グルコノラクトンとの反応時間が大きく短縮されていることから、本反応系においては、溶媒中のグルコノラクトン分子にもマイクロ波が効率良く吸収されて反応時間が短縮されたと推察できる。一方、マイクロ波照射下では、グルコノラクトン添加の有無に関係なく約 30 分で水蒸気吸着量は一定になった。つまり、マイクロ波照射下ではグルコノラクトンとの反応速度よりも PET 繊維の結晶性の低下速度が律速段階となっており、繊維の結晶化の低下とグルコノラクトンとの反応が同時に進行したと考えられる。逆に、通常加熱では、グルコノラクトンとの反応よりも結晶性の低下が速く起こったと推察される。

3.2 マイクロ波の照射エネルギーの影響

図 5 にはマイクロ波照射エネルギーの異なる条件でグ

Fig. 5 Influence of microwave power on hygroscopicity of PET fabric reacted with gluconolactone (reaction temperature : 100 °C).

ルコノラクトンを反応させた時の PET 繊維の水蒸気吸着量を示す。本実験で利用したマイクロ波加熱装置は、500 W と 1000 W の照射条件を持っていないため、500 W 以下の照射量を得るために、マイクロ波吸収材として一定量の水を入れたビーカーを設置して実験を行った(詳細は実験項を参照)。当初の予想通り、マイクロ波の照射エネルギーが低い程、DMSO 溶液の加熱速度が遅くなり、それに併せてグルコノラクトンとの反応も遅くなる結果を得た。十分に反応を行った系について水蒸気の最大吸着量を比較した時(反応時間:2 時間以上)、異なるマイクロ波照射エネルギーにも係らずほぼ同等の値を示しており、グルコノラクトンとの反応量は、DMSO 溶液の温度、言い換えると、繊維表面の結晶性の低下量に依存していると考えられる。

3.3 機械強度および染色性

前回の論文でマイクロ波加熱を受けたナイロン繊維は、従来加熱を受けた繊維よりも大きく機械強度の低下を引き起こした[8]。そこで、同様にマイクロ波照射後の PET 繊維の機械強度について調べた(図 6)。実験は、DMSO 溶液の最高温度を 100 °C、マイクロ波照射量を 1000 W に固定して行った。一般に、PET 繊維のガラス転移温度はナイロン繊維よりも高く、今回、検討した温度条件では機械強度の低下は認められなかった。しかしながら、この実験結果は、先程のグルコノラクトン無添加の系での水蒸気吸着量を調べた実験結果を説明できない。以前に、PET 繊維の有機溶媒中での熱処理と繊維の結晶性に関して別の研究グループが検討しており[13-15]、加熱条件によって部分的に結晶化が進む部分と逆にアモルファスな

Fig. 6 Influence of microwave heating on mechanical strength of PET fabric reacted with gluconolactone (solid lines : 1000 W microwave heating (MW) at 100 °C, dotted lines : conventional heating (CH) at 100 °C).

Fig. 7 Influence of microwave heating on dyeing ability of PET fabric reacted with gluconolactone (solid lines: 1000 W microwave heating (MW) at 100 °C, dotted lines: conventional heating (CH) at 100 °C).

部分が同時に増加する特殊な系についても報告されている。おそらく、本反応系では、加熱された溶媒によって繊維表面の結晶性が低下し、グルコノラクトンとの反応性や水蒸気吸着性能が向上したが、繊維中心部の結晶性は維持されており機械強度の低下は認められなかったと考えられる。

最後に、グルコノラクトン反応後のPET繊維の染色性についても同様に検討を行った。図1に示すようにグルコノラクトンとの反応によって、酸性染料の染色に必要なフリーのアミノ基の数が減少することが分かる。図7には、上記の機械強度試験と同様の条件で加熱実験を行った時のPET繊維のK/S値を示す。従来加熱とマイクロ波加熱の両方で、反応時間と共に大きくK/S値が減少しており、繊維表面のアミノ基の数が減少しているのが分かる。特に、マイクロ波加熱ではK/S値の低下が著しく、グルコノラクトンとの反応が従来加熱よりも効果的に進んでいることを確認できる。

4. 結 論

本研究では、マイクロ波照射下でのアミノ基を導入させたPET繊維とグルコノラクトンを反応させた。その結果、マイクロ波照射下での反応速度は、従来の電熱器による加熱方法よりも50倍程度加速できることが明らかとなった。グルコノラクトンが導入されたPET繊維の吸湿

性は、溶媒の反応温度、マイクロ波の照射エネルギーによって大きく影響を受けることも分かった。興味深いことに、以前に検討したナイロン繊維とは異なり、反応後の繊維の機械強度の影響はほとんど認められなかった。今後、電子顕微鏡を利用した繊維の表面観察などの詳細な本反応系のメカニズムの解明、より反応性の低い二糖類や糖オリゴマーへの利用拡大、糖ラクトン以外の糖類と合成繊維との反応へのマイクロ波の応用についても検討する予定である。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人科学技術振興機構 JST イノベーションプラザ大阪における平成 19 年度「可能性試験(大学向け)」により遂行された。関係者各位に感謝致します。

文 献

1. A. A. -H. Abdel-Rahman and E. S. H. El Ashry, *Synlett*, **2002**, 2043.
2. J. J. Chen and S. V. Deshpande, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8873 (2003).
3. C. E. Humphrey, M. A. M. Easson, J. P. Tierney, and N. J. Turner, *Org. Lett.*, **5**, 849 (2003).
4. N. E. Leadbeater and M. Marco, *J. Org. Chem.*, **68**, 5660 (2003).
5. V. Singh, R. Sethi, A. Tewari, V. Srivastava, and R. Sanghi, *Carbohydr. Polym.*, **54**, 523 (2003).
6. H. Stange, M. Ishaque, N. Niessner, M. Pepers, and A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 156 (2006).
7. Y. Yoshimura, T. Ohe, M. Ueda, T. Kurokawa, H. Matsushima, and F. Mori, *Sen'i Gakkaishi*, **63**, 146 (2007).
8. T. Ohe and Y. Yoshimura, *Sen'i Gakkaishi*, **65**, 8 (2008).
9. T. Ohe, Y. Yoshimura, and I. Abe, *Sen'i Gakkaishi*, **59**, 139 (2003), **60**, 144 (2004).
10. T. Ohe, Y. Yoshimura, and I. Abe, *Kagaku to Kogyo*, **79**, 120 (2005).
11. T. Ohe, Y. Yoshimura, I. Abe, M. Ikeda, and Y. Shibutani, *Text. Res. J.*, **77**, 131 (2007).
12. P. K-F. Munk, *Z. Tech. Physik*, **12**, 593 (1931).
13. W. R. Moore and R. P. Scheldon, *Polymer*, **2**, 315 (1961).
14. A. S. Ribnick and H. D. Weigman, *Text. Res. J.*, **43**, 316 (1973).
15. T. Nishide, *Sen'i Gakkaishi*, **34**, 56 (1978).