

機能性繊維製品の分析技術に関する研究

—機能性繊維製品の加工剤分析技術—

三輪幸弘、坂川 登

1. はじめに

羊毛繊維製品には、防縮、形態安定、撥水、深色（濃染効果）等の様々な機能性加工製品が開発され、製品開発、品質管理等の上で、加工剤の分析技術が求められている。

繊維製品に使用されている加工剤としては、帯電防止剤、仕上げ剤（柔軟剤、高分子仕上げ剤）があり、これらのなかで、帯電防止剤、柔軟剤は、ほとんどが界面活性剤類であり、高分子仕上げ剤は主に樹脂類である [1]。

樹脂加工布の樹脂定性試験には、汎用性のある赤外分光（IR）分析法が採用されている [2]。しかし、各種の溶媒による抽出、溶媒の留去等、操作は繁雑である。

本報では、収集した各種の樹脂加工羊毛布について、加工羊毛布と羊毛布との差スペクトルにより、加工剤（樹脂）を加工布から分離（抽出）することなく同定することが可能な、フーリエ変換赤外分光減衰全反射法（FTIR-ATR法）による定性分析 [1、3-8] を検討したので、その測定例を報告する。

2. 実験

（1）走査電子顕微鏡による観察

繊維表面の樹脂の付着状態を、走査電子顕微鏡（SEM、日本電子(株)製JSM-T330）で観察した。

（2）FTIR-ATR測定

赤外吸収スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計（日本電子(株)製JIR-5300）を使用し、全反射測定ユニット（IR-ATR100）を取り付け、焦電検出器 TGSを用い、分解能 4cm^{-1} 、積算回数 100回で測定した。IRE（内部反射素子）は、KRS-5（タリウムハライド） 45° （入射角）及びGe（ゲルマニウム） 45° （入射角）の2種類を使用した。また、試料布とIREとの密着性を良くするため、試料布裏面とホルダーとの間に、アルミ箔で覆ったシリコンゴムシート（厚さ 1mm）を置いた。差スペクトル $[(A+B) - k(A)]$ ；付着樹脂のスペクトル（B）、羊毛のスペクトル（A）は、係数 k を少しずつ変化させ、羊毛のアミド I（ 1630cm^{-1} ）及びアミド II（ 1510cm^{-1} ）の吸収帯を消去するように求めた。特性吸収帯の帰属は、文献 [1、4-8] に基づいて推定した。

3. 結果と考察

（1）測定例 1（深色加工羊毛布）

図1に試料布の繊維表面のSEM写真を示した。繊維表面には、樹脂の付着が観察される。

図2に試料布及び羊毛布（染色堅牢度試験用添付白布）のFTIR-ATRスペクトル（ $2000-400\text{cm}^{-1}$ 領域）を示し、図3にそれらの差スペクトルを示した。IREはKRS-5を用いた。図3に*印で示す、 $1100-1000\text{cm}^{-1}$ の

幅広く強いタブレット（シロキサン結合Si-O-Siの伸縮振動に帰属）、及び1260、800 cm^{-1} の吸収帯（ $\text{CH}_3\text{-Si}$ に帰属）が認められることから、樹脂はシリコン樹脂系であると考えられる。

(2) 測定例2（撥水加工羊毛布）

図4に試料布の繊維表面のSEM写真を示した。繊維表面を薄く覆う樹脂の付着が観察される。

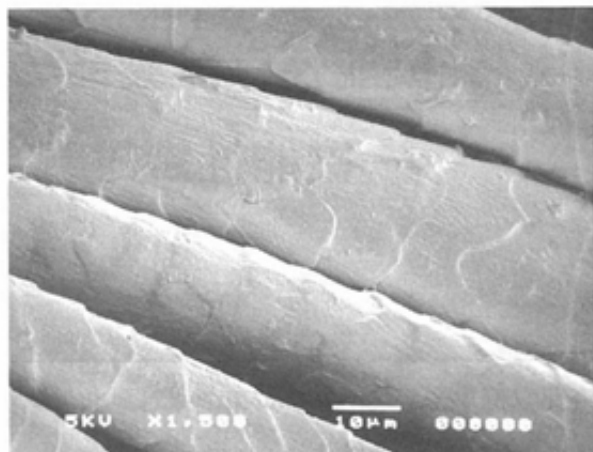


図1 深色加工羊毛布の繊維表面 (SEM ×1500)

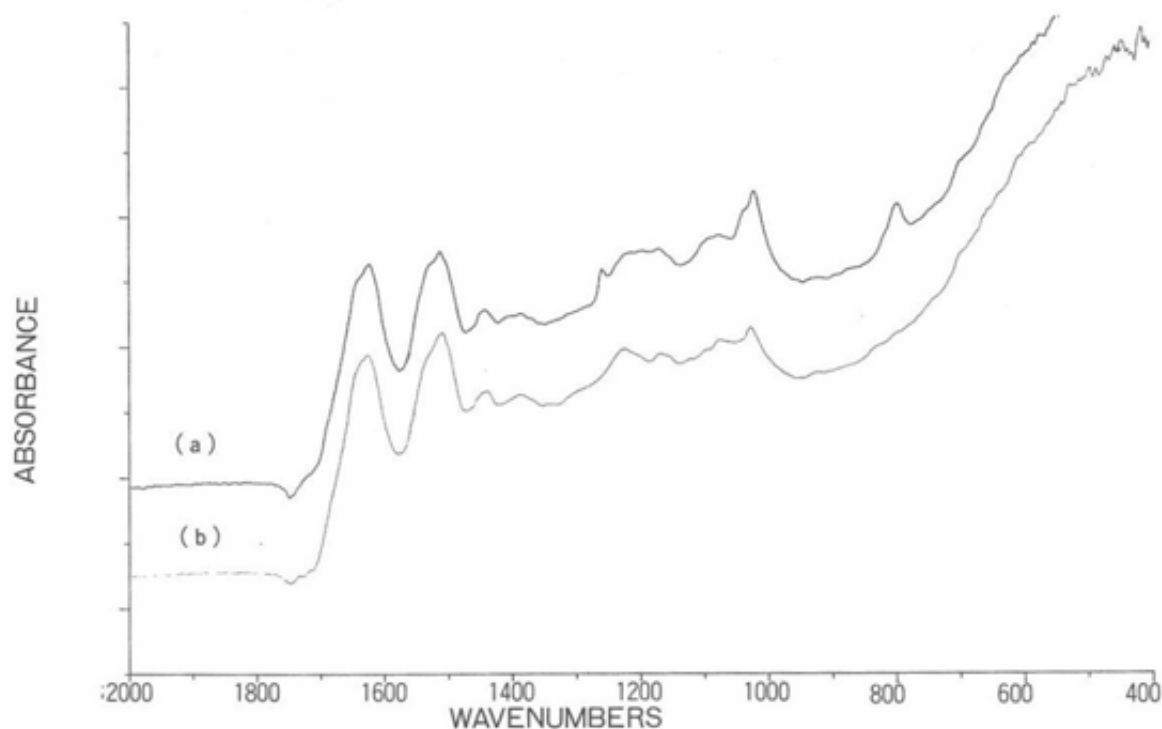


図2 FTIR-ATRスペクトル

(a) 深色加工羊毛布, (b) 羊毛布,
IRE KRS-5 45°; 分解能 4 cm^{-1} ; 積算 100回; 検出器 TGS.

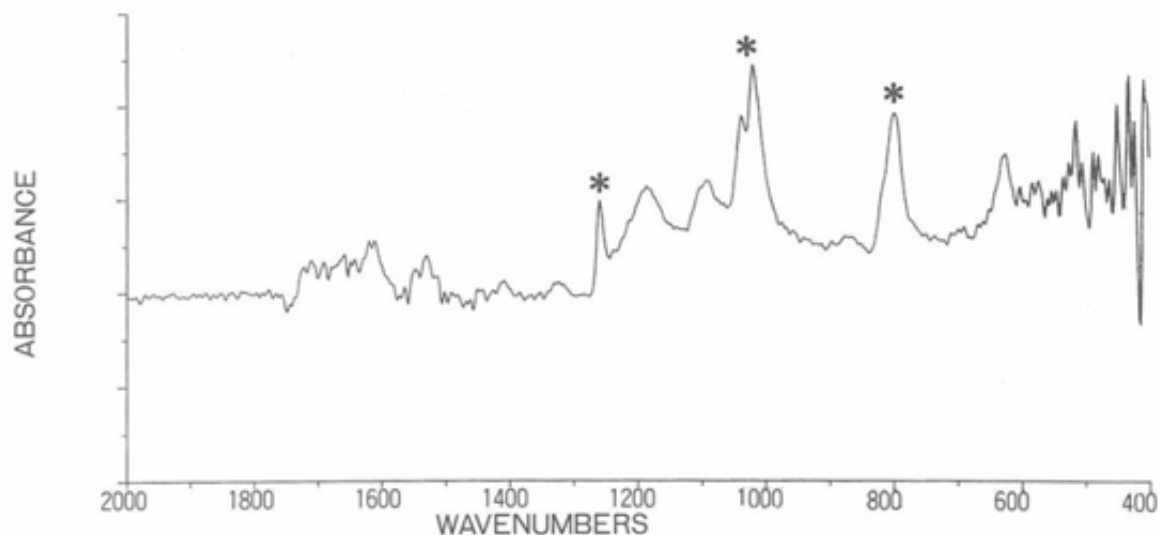


図3 図2(a)と(b)との差スペクトル

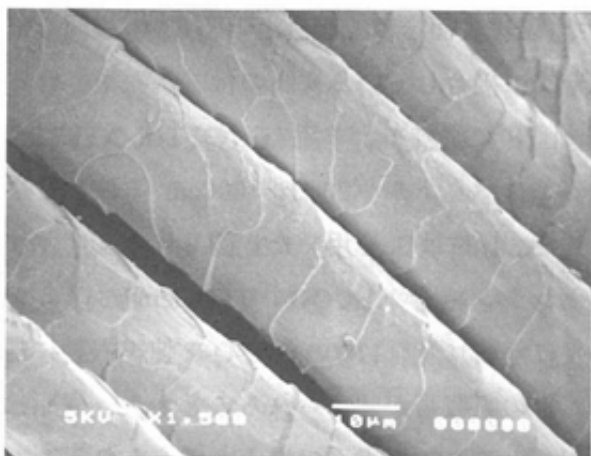


図4 撥水加工羊毛布の繊維表面
(SEM ×1500)

図5に樹脂を試料布から溶媒（ベンゼン）で抽出し、薄膜法により測定したFTIRスペクトル（4000–400 cm^{-1} 領域）を示した。図5に*印で示す1200 cm^{-1} 付近に強い吸収帯が認められることから、樹脂はフッ素樹脂系であると考えられる。フッ素樹脂は、炭素–フッ素結合C-F伸縮振動に帰属される強い吸収帯が1200 cm^{-1} 付近（1243、1213、1152 cm^{-1} の3本線）に現れる。

また、図6に試料布と羊毛布とのFTIR-ATRによる差スペクトル（1200 cm^{-1} 付近）を示した。IREはKRS-5及びGeの2種類を用

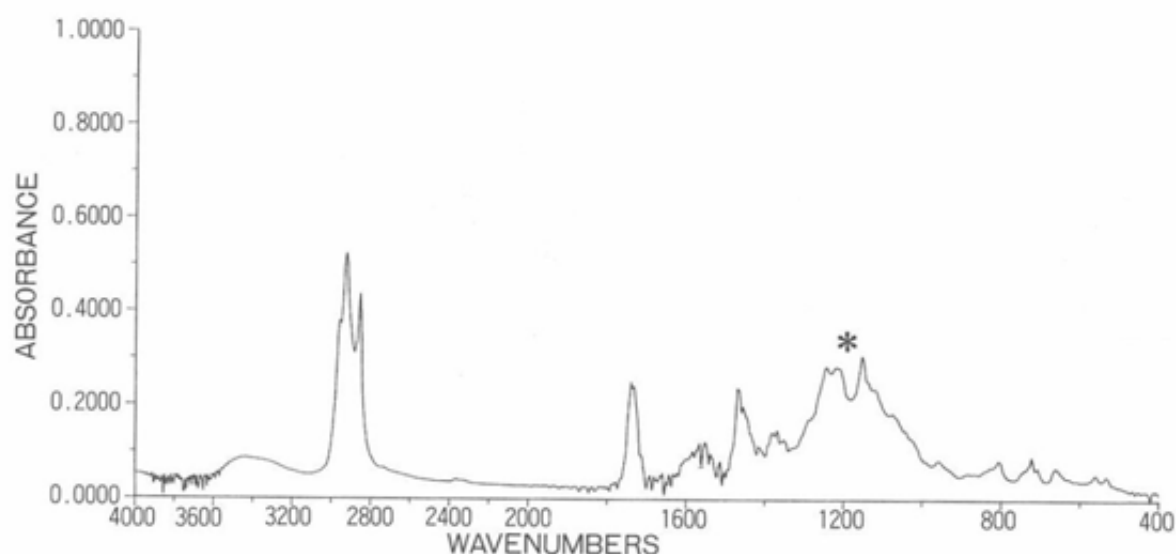


図5 撥水加工剤のFTIRスペクトル(薄膜法)
分解能 4 cm^{-1} ; 積算 50回; 検出器 TGS.

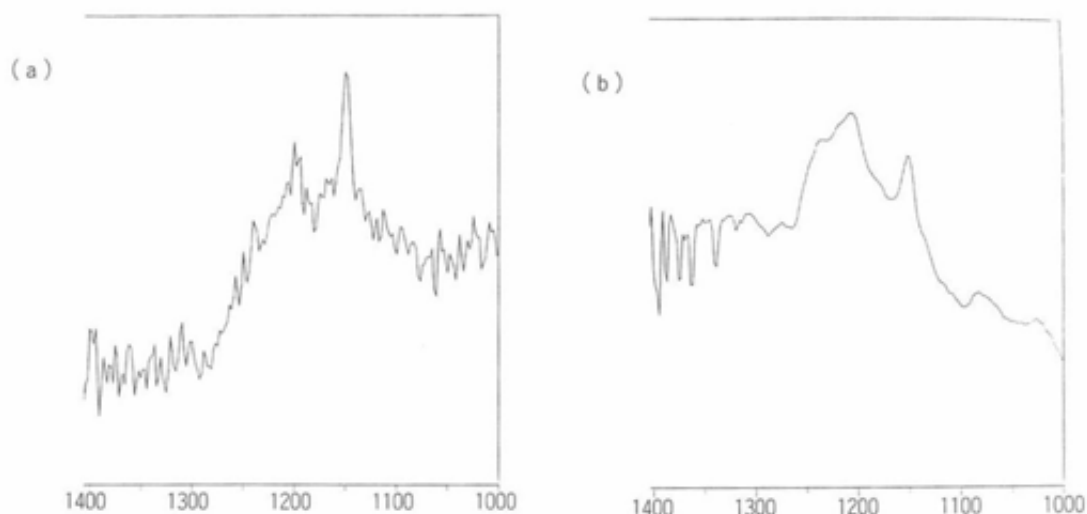


図6 撥水加工羊毛布と羊毛布とのFTIR-ATR差スペクトル(吸光度表示)
(a) KRS-5 45°, (b) Ge 45°,
分解能 4 cm^{-1} ; 積算 100回; 検出器 TGS.

いた。Geでは、KRS-5 よりも特性吸収帯が明瞭に現れている。これは、エバネッセント波の滲み込み深さ dp が、波長 $\lambda = 8.3 \mu\text{m}$ (1200cm^{-1}) のとき、KRS-5 45° では $dp \approx 1.7 \mu\text{m}$ であり、Ge 45° では $dp \approx 0.55 \mu\text{m}$ であるからである (表1)。繊維表面を薄く覆う樹脂には、滲み込み深さが浅いGeが KRS-5よりも適している。

(3) 測定例3 (形態安定加工羊毛布)

図7に試料布の繊維表面のSEM 写真を示し

表1 IRE用材質の特性と dp/λ 値 [5]

材 質	使用可能領域 (cm^{-1})	屈折率 n_i	dp/λ ¹⁾		
			30°	45°	60°
KRS-5	20000-250	2.4	—	0.20	0.11
ZnSe	20000-600	2.4	—	0.20	0.11
Ge	5500-800	4.0	0.12	0.066	0.051

1) 試料の屈折率は $n=1.5$ とした

た。繊維表面を薄く覆うとともに、繊維間を部分的に接合している樹脂の付着が観察される。

図8に試料布と羊毛布とのFTIR-ATRによる差スペクトル ($2000-1000\text{cm}^{-1}$ 領域)を示した。IREはGeを用いた。図8に*印で示す、ウレタン結合-NHCOO- の 1260cm^{-1} (アミドⅢに帰属)、及び 1100cm^{-1} (C-O-C伸縮振動に帰属)の吸収帯が認められることから、樹脂はポリウレタン樹脂系であると考えられる。

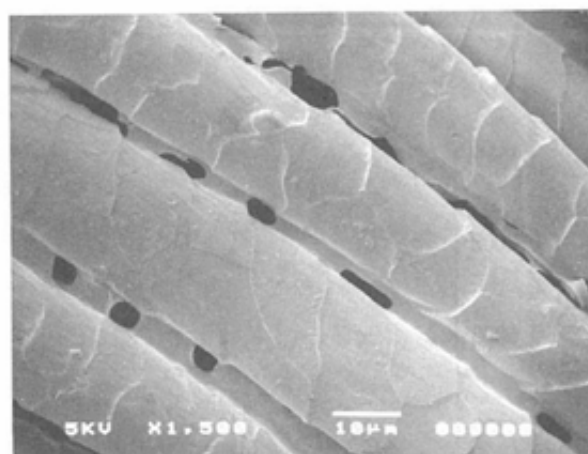


図7 形態安定加工羊毛布の繊維表面 (SEM ×1500)

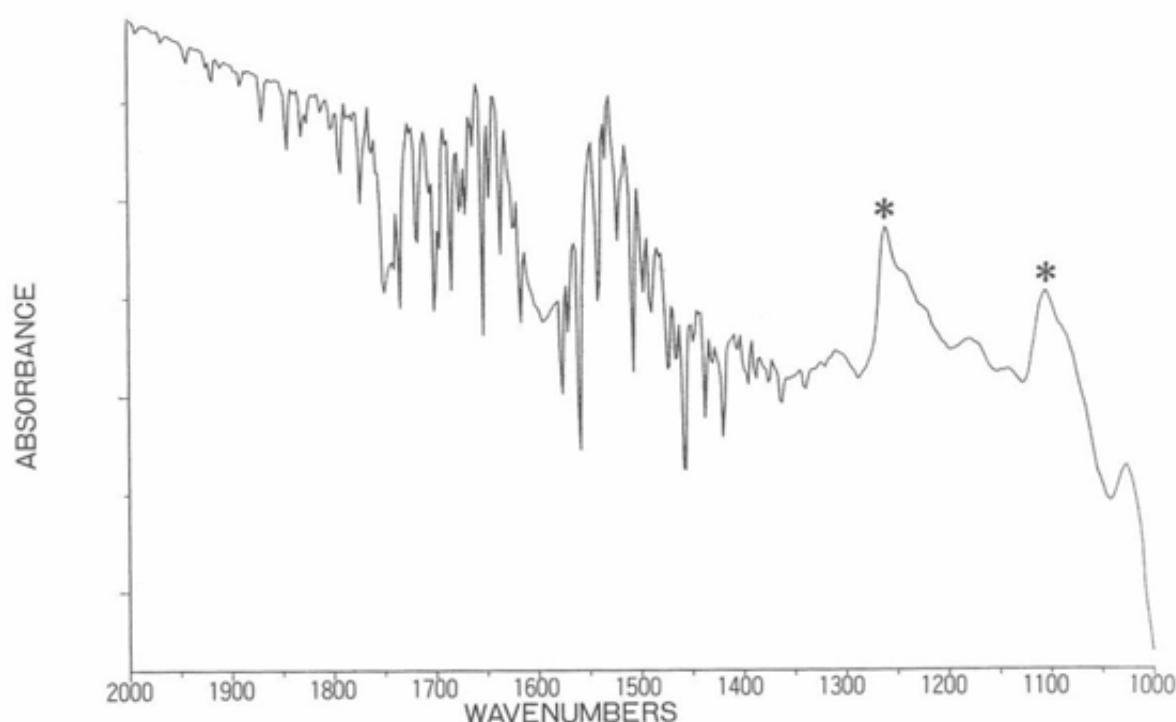


図8 形態安定加工羊毛布と羊毛布とのFTIR-ATR差スペクトル

IRE Ge 45° ; 分解能 4cm^{-1} ; 積算 100回; 検出器 TGS.

4. おわりに

各種の樹脂加工羊毛布について、FTIR-ATR法による定性分析を検討した。その結果、樹脂が単一で、特性吸収帯が得られる場合には、加工布から抽出することなく樹脂の同定が可能であることが確認できた。

しかしながら、スペクトルの再現性には試料とIREとの接触の程度が大きく影響し、布のような表面の粗い凹凸のある試料ではよい密着性を得ることが難しい。このため、定量分析には問題がある。

文献

1. 日本分析化学会・高分子分析研究懇談会編,「新版 高分子分析ハンドブック」,紀伊國屋書店 (1995).
2. JIS L1041-1983樹脂加工織物及び編物

の試験方法.

3. JIS K0117-1990赤外分光分析方法通則.
4. 平石次郎編,「日本分光学会測定法シリーズ10 フーリエ変換赤外分光法 化学者のためのFT-IR」,学会出版センター (1985).
5. 錦田晃一・岩本令吉,「赤外法による材料分析 基礎と応用」,講談社サイエンティフィク (1986).
6. 錦田晃一・西尾悦雄,「チャートで見るFT-IR」,講談社サイエンティフィク (1990).
7. 田隅三生,「FT-IRの基礎と実際 第2版」,東京化学同人 (1994).
8. 高分子学会編,「新高分子実験学1 高分子実験の基礎 分子特性解析」,共立出版 (1995).