

繊維製品の消費性能評価に関する研究

—熱分解ガスクロマトグラフィーによる繊維の鑑別手法—

三輪幸弘、坂川 登

要旨

羊毛混紡品の繊維鑑別への熱分解ガスクロマトグラフィーの応用を検討した。羊毛とナイロン、ポリアクリルニトリル系、ポリエステル系合成繊維との混紡品についてパイログラムを作成したところ、主要なピークから識別が可能であり、混紡率の定量性についても可能であることが示唆された。

1. はじめに

難揮発性の試料を熱分解装置の中で瞬間的に熱分解し、生じた揮発性の生成物をガスクロマトグラフィー (GC) により分析する手法である熱分解GC (Pyrolysis-GC, PyGC法) は、高分子の分析に広く用いられている。PyGC法は、試料量が少量 (μg 単位) で、前処理をほとんど必要としないで分析が可能であり、再現性も優れている^{1)~3)}。

本報では、羊毛混紡品 (羊毛/合成繊維) の繊維の鑑別 (識別・同定) について、PyGC法の応用を検討したので、報告する。

2. 実験

2-1 試料

繊維試料として、羊毛、合成繊維 (ナイロン、ポリアクリルニトリル系、ポリエステル系) を用いた。

アミノ酸 (L-チロシン、L-トリプトファ

ン、等) は和光純薬工業(株)、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 25%メタノール溶液はアルドリッチ・ジャパン社製を用いた。

2-2 PyGC装置

熱分解装置として、キュリーポイントパイロライザー (日本分析工業(株)製, JHP-22) を、ガスクロマトグラフ (株島津製作所製, GC-14A) に直結して用いた。検出器は水素炎イオン化検出器 (FID)、データ処理装置は島津クロマトパック (C-R4A) を用いた。

2-3 分析条件

熱分解温度は、羊毛の熱分解の再現性等を考慮して、590℃ (熱分解時間3秒) とした^{3), 4)}。分離カラムは、島津溶融シリカキャピラリーカラム (CBM10-M25) を用い、カラム温度は、50℃で3分間保持し、260℃まで毎分10℃ずつ昇温した。試料注入口及び検出器の温度は200℃、キャリアーガスはヘリウム (He, スプリット比50/1) を用いた。試料量は、0.5mg とした。また、TMAHは5 μl を添加した。

得られたパイログラム (熱分解ガスクロマトグラム) 上の各ピークの帰属は、文献 [2-5] に基づいて推定した。

3. 結果と考察

得られるパイログラムは、それぞれの繊維について特有なパターンを示し、設定された条件下での一種の「スペクトル」と考えることができる²⁾。これらの「スペクトル」のパターンの比較から、繊維を鑑別することができる。

表1 単純タンパク質の主な熱分解生成物
(出典：[3、4])

熱分解生成物	帰属の amino 酸残基
アセトアルデヒド	アラニン (Ala)
3-メチルブタナール	ロイシン (Leu)
2-メチルブタナール	イソロイシン (Ile)
2-メチルプロパンニトリル	バリン (Val)
トルエン	フェニルアラニン (Phe)
2-メチルブタンニトリル	イソロイシン (Ile)
3-メチルブタンニトリル	ロイシン (Leu)
ピロール	プロリン (Pro)、ヒドロキシプロリン (Hyp)
フェノール	チロシン (Tyr)
p-クレゾール	チロシン (Tyr)
インドール	トリプトファン (Trp)
スカトール	トリプトファン (Trp)

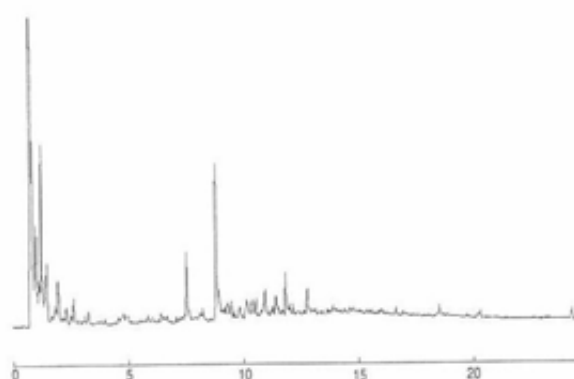


図1-1 羊毛のパイログラム

熱分解温度590℃ (3s) ; カラム温度50℃ (3min) - (10℃/min) - 260℃ ; キャリヤースガスHe (スプリット比50/1) ; 検出器FID

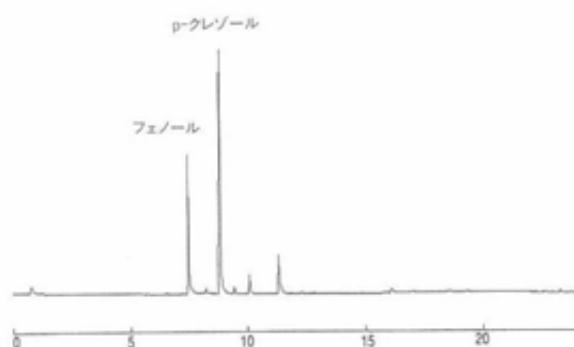


図1-2 L-チロシンのパイログラム

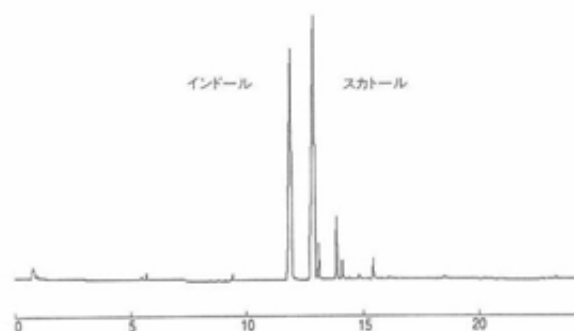


図1-3 L-トリプトファンのパイログラム

3-1 羊毛のパイログラムについて

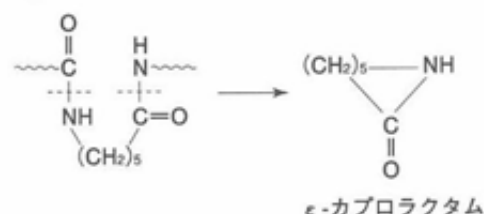
表1に単純タンパク質の熱分解生成物を示した^{3), 4)}。

図1-1 に羊毛のパイログラムを示した。その主要ピークは各構成アミノ酸残基に由来する熱分解生成物であり、例として、図1-2 にL-チロシン、図1-3 にL-トリプトファンのパイログラムを示した。これらから、チロシンに由来するフェノールとp-クレゾール、トリプトファンに由来するインドールとスカトールのピークを認めることができる。

3-2 2成分系の羊毛混紡品について

図2にナイロン6 (ポリカプロラクタム) とナイロン66 (ポリヘキサメチレンアジパミド) の熱分解生成物を示した²⁾。

ナイロン6



ナイロン66

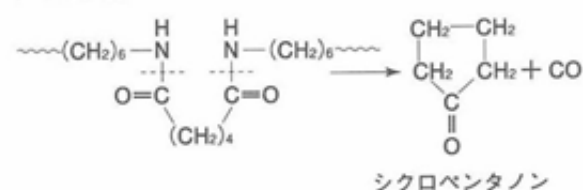


図2 ポリアミドの熱分解挙動 (出典：[1])

図3-1 にナイロン6、図4-1 にナイロン66の
パイログラムを示した。ナイロン6 からは
 ϵ -カプロラクタム、ナイロン66からはシク
ロペンタノンのピークが認められる。

図3-2 に羊毛／ナイロン6（80％／20％）、
図4-2 に羊毛／ナイロン66（80／20）のパイ
ログラムを示した。羊毛に由来する多数の熱
分解生成物のピークとともに、ナイロンに由
来するピークを認めることができる。

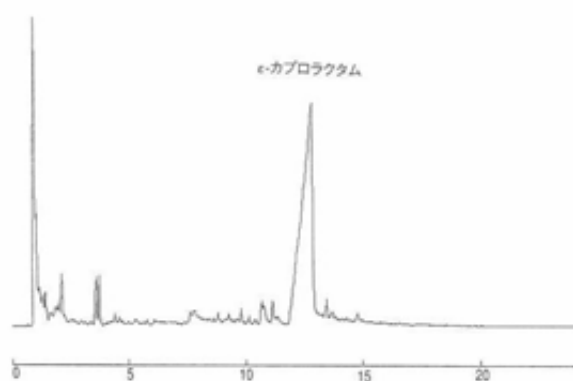


図3-1 ナイロン6のパイログラム

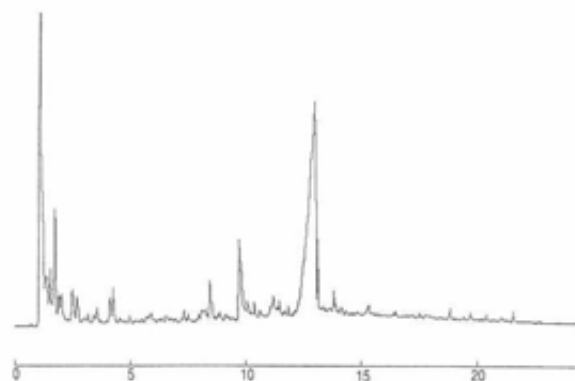


図3-2 羊毛／ナイロン6（80／20）のパイ
ログラム

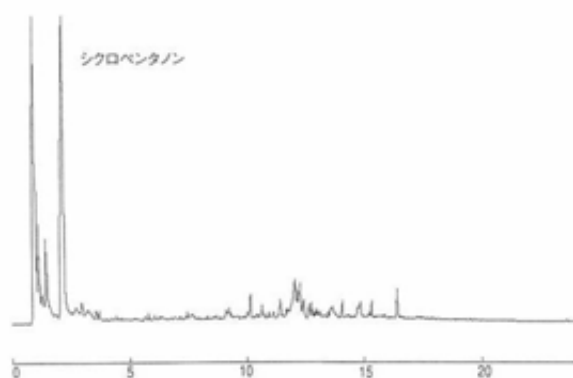


図4-1 ナイロン66のパイログラム

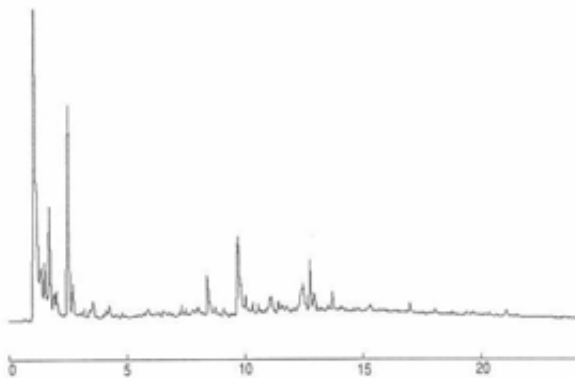


図4-2 羊毛／ナイロン66（80／20）のパイ
ログラム

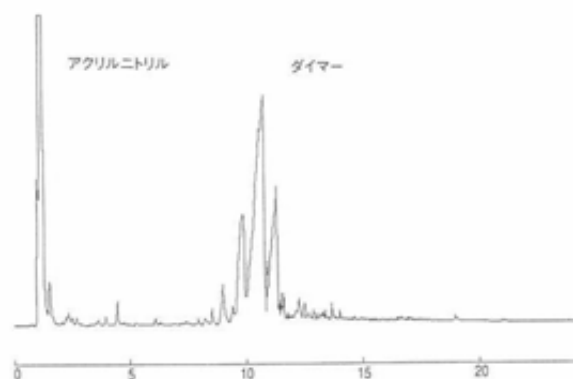


図5-1 アクリル（カシミロン）のパイログ
ラム

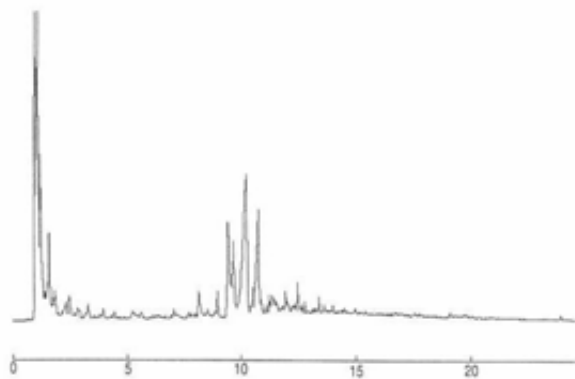


図5-2 羊毛／アクリル（カシミロン）
（80／20）のパイログラム

表2にポリアクリルニトリル系合成繊維の分類を示した。

表2 ポリアクリルニトリル系合成繊維の分類

分 類	アクリル		アクリル系
ポリマーのアクリル ニトリル含有率[%]	100-95	95-85	85-
例	カシミロン ベスロン	ボンネル エクスラン アクリラン	カネカロン

図6-1-6-5に各種のポリアクリルニトリル系のパイログラムを示した。ベスロンとボンネルについては、カシミロンと顕著な差異は認められない。しかし、エクスランとアクリランについては、カシミロンと差異（図に*印で示したピーク）が認められ、共重合成分に由来するピークと推定される。また、アクリル系のカネカロンとは差異が認められる。

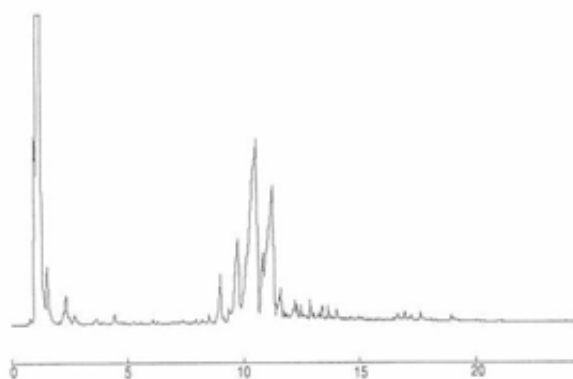


図6-1 アクリル（ベスロン）のパイログラム

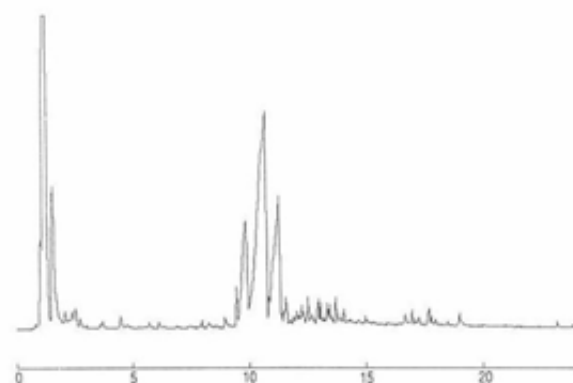


図6-2 アクリル（ボンネル）のパイログラム

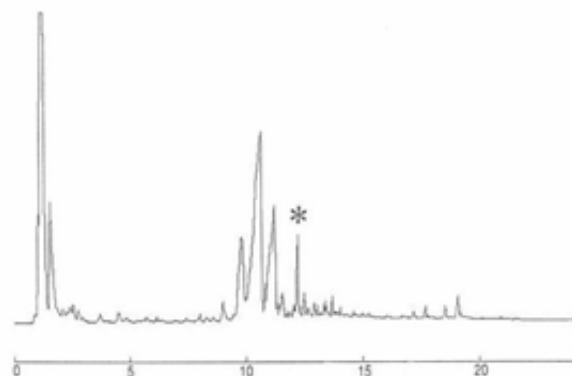


図6-3 アクリル（エクスラン）のパイログラム

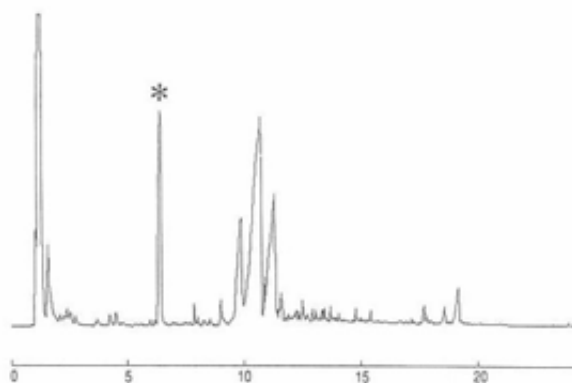


図6-4 アクリル（アクリラン）のパイログラム

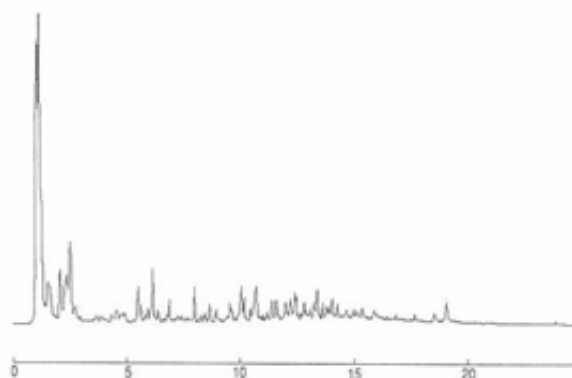


図6-5 アクリル系（カネカロン）のパイログラム

図7-1 にポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、PET）、図7-2 に羊毛／ポリエステル（PET）（80／20）のパイログラムを示した。ポリエステルは強極性の熱分解生成物を生成し、複雑なパイログラムになる。

この場合、ポリエステルに反応剤として水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）を

添加して熱分解と同時に誘導体化反応を行うと、ジメチルテレフタレートが生成する³⁾。

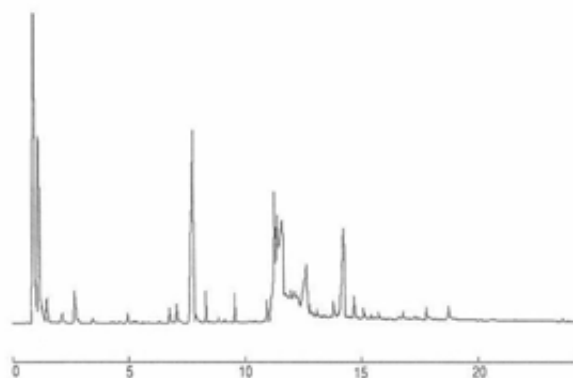


図7-1 ポリエステル (PET) パイログラム

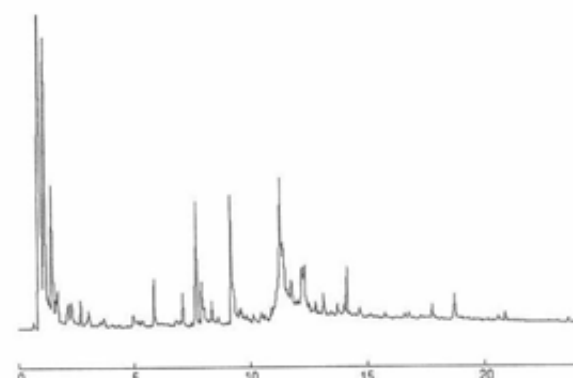


図7-2 羊毛／ポリエステル (PET) (80／20) のパイログラム

図8-1 にポリエステル (PET) (TMAH添加)、図8-2 に羊毛／ポリエステル (PET) (80／20, TMAH添加) のパイログラムを示した。

また、図8-3 にポリエステル (ポリブチレンテレフタレート, PBT) (TMAH添加)、図8-4 に羊毛／ポリエステル (PBT) (80／20, TMAH添加) のパイログラムを示した。ポリエステル (PET) とは差異 (図に*印で示したピーク) が認められる。

2成分系の羊毛混紡品 (羊毛／合成繊維) にPyGC法を用いると、各繊維を分離する必要がなく、試料が少量であるため鑑別が困難な場合に有効であると考えられる。

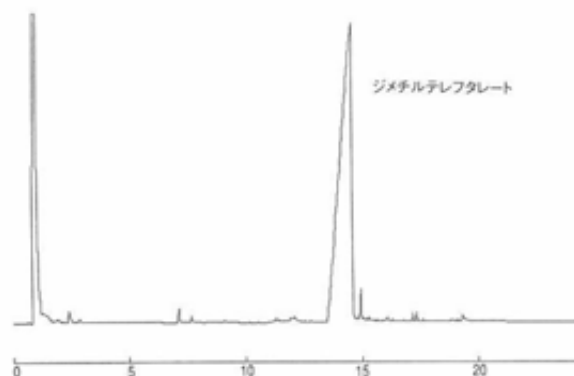


図8-1 ポリエステル (PET) のパイログラム (TMAH添加)

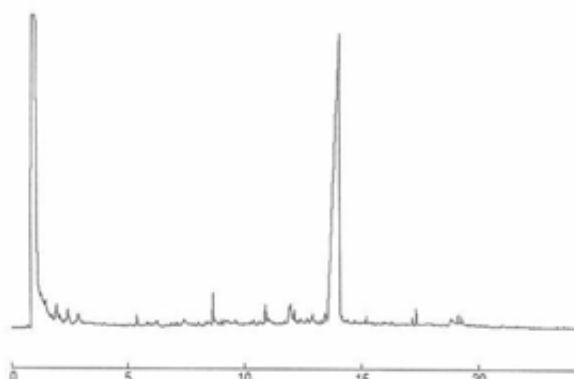


図8-2 羊毛／ポリエステル (PET) (80／20) のパイログラム (TMAH添加)

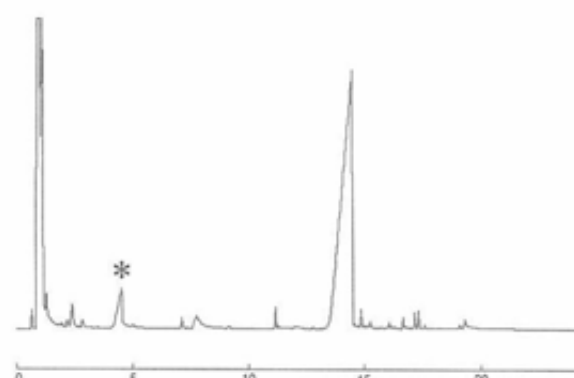


図8-3 ポリエステル (PBT) のパイログラム (TMAH添加)

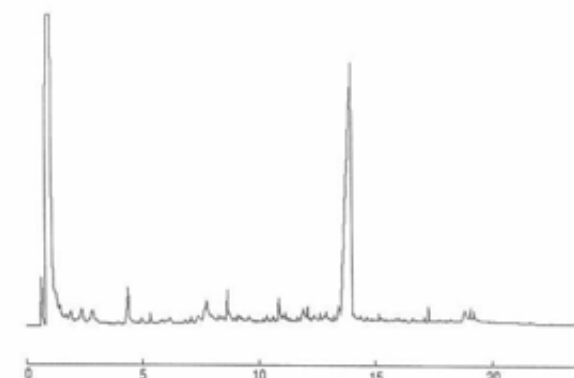


図8-4 羊毛／ポリエステル (PBT) (80／20) のパイログラム (TMAH添加)

3-3 3成分系の羊毛混紡品について

3成分系についても検討し、例として、図9-1 羊毛／ナイロン66／アクリル（カシミロン）（60／20／20）、図9-2 に羊毛／ナイロン66／ナイロン6（60／20／20）のパイログラムを示した。

各繊維の主要なピークが認められ、通常の赤外（IR）分光分析では困難な3成分系の羊毛混紡品を鑑別する場合にも有効であると考ええる。

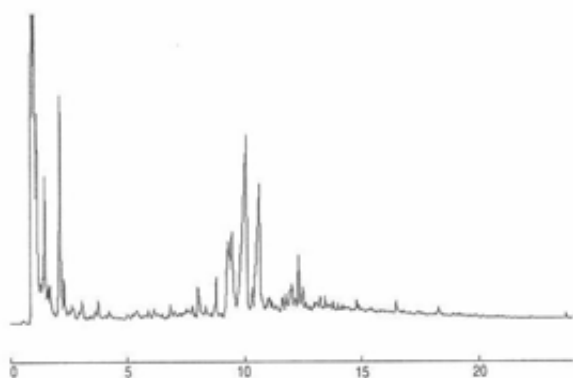


図9-1 羊毛／ナイロン66／アクリル（60／20／20）のパイログラム

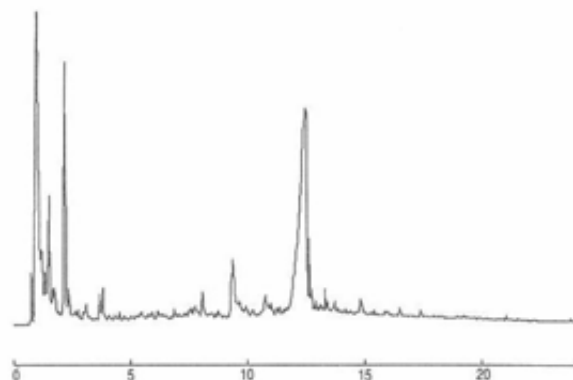


図9-2 羊毛／ナイロン66／ナイロン6（60／20／20）のパイログラム

3-4 混紡率の定量性について

例として、図10に羊毛／ナイロン6の混紡率について、ナイロン6の混紡率とナイロン6に由来する ϵ -カプロラクタムのピークの高さとの関係を示した。

相関係数 r は0.97（直線回帰）であり、混紡率の違いをピークの高さの違いにより識別することが可能であると考ええる。

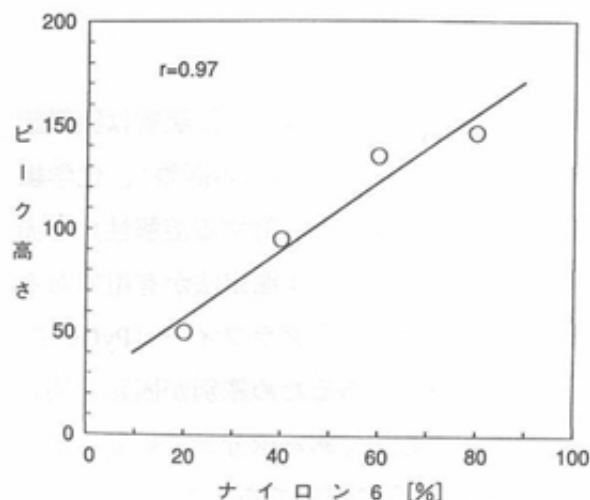


図10 ピーク高さと混紡率（羊毛／ナイロン6）

3-5 染料、仕上げ剤の影響について

なお、染料、仕上げ剤の影響についても検討した。

染料については、付着量は微量なので、全く影響はなかった。

仕上げ剤については、例として、図11にポリアミドエピクロルヒドリン樹脂加工羊毛のパイログラムを示した。羊毛への付着樹脂量は3%で、樹脂に由来する熱分解生成物であるシクロペンタノンのピーク⁵⁾はほとんど認められない。

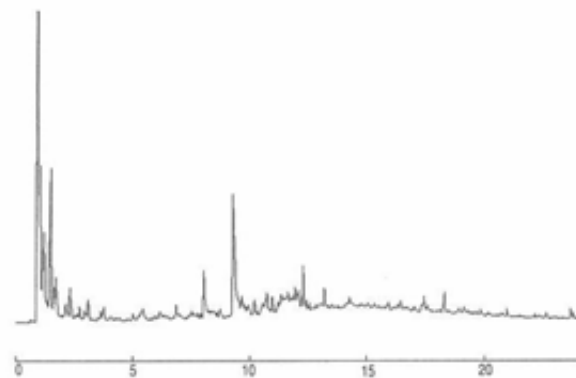


図11 ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂加工羊毛のパイログラム

一般に、繊維鑑別をする場合、仕上げ剤を前処理により除去することを考慮しなければならぬが、付着樹脂量は少ないため、その必要性は少ないと考える。

4. おわりに

繊維の鑑別法としては、天然繊維は顕微鏡法（光学顕微鏡による形状の観察）、化学繊維は溶解法（各種試薬に対する溶解性）と赤外（IR）吸収スペクトル測定法が有用である⁶⁾。

熱分解ガスクロマトグラフィー（PyGC法）は、試料が少量であるため鑑別が困難な場合、また、通常の方法であるIR分光分析では困難な3成分系の場合に有効であった。

鑑別に際しては、2つ以上の方法を併用して、それらの結果を総合して判断する必要があるが、PyGC法も鑑別法の1つとして有用であると考えられる。

文献

1. 大谷肇，柘植新：島津科学計測ジャーナル，5（1），p.7（1993）。
2. 武内次夫・柘植新：「高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー」，化学同人（1997）。
3. 寒川喜三朗・大栗直毅編：「熱分解ガスクロマトグラフィー入門」，技報堂出版（1994）。
4. 土橋均，三木昭宏：衛生化学，34（5），p.430（1988）。
5. 矢野達也，大谷肇，柘植新：島津科学計測ジャーナル，5（1），p.13（1993）。
6. JIS L1030-1990 繊維混用率試験方法。