

試験分析・評価技術の高度化に関する研究 —繊維上の微量付着樹脂の解析に関する研究—

福田ゆか、野田栄造

要 旨

現在、JIS等の方法による樹脂の解析は、溶媒抽出などを必要とするため多量の試料を要し、また抽出に使用する溶媒の決定が困難で、さらに鑑別に時間がかかる。

そこで、微量な試料の測定を可能とするため溶媒で抽出することなく、試料から直接、赤外吸収スペクトル（以下IRスペクトル）を測定し、短時間で容易に微量な試料から樹脂を鑑別できる手法について研究した。

その結果、赤外顕微鏡を用いることによって、試料から直接樹脂のみのIRスペクトルを得ることができ、樹脂の解析が可能となった。

1. はじめに

樹脂加工した繊維製品の樹脂の鑑別の要望は多い。現在、樹脂の解析に最適なフーリエ変換赤外分光法（以下FT-IR）により樹脂のIRスペクトルを得るためには、まず試料から溶媒を用いて樹脂のみを抽出する必要がある。しかし、樹脂により抽出できる溶媒が異なるため、加工されている樹脂がある程度予想できるものでなければ、抽出に用いる溶媒を決定するのは困難である。また、繊維上に微量に付着する樹脂を溶媒で抽出するためには、多量の試料を必要とする。さらに、溶媒抽出には時間も要し、抽出溶媒の廃液処理も問題となる。

FT-IR装置に付属した、全反射測定装置（ATR）や赤外顕微鏡を用いると、試料の限定された部分のみのIRスペクトルを得ることができる。ATR装置を用いたFT-IR（以下ATR

法）は、高い屈折率を持つプリズム中に光を通して測定する方法で、光はプリズムと試料の接している面で100%反射し、プリズム内部に戻ってくる全反射現象を用いた測定方法である。試料の表面のごく浅い部分で光を反射させるため、織物を加工し表面に付着している樹脂の測定には適した方法であると考えられる。また、赤外顕微鏡を用いたFT-IR（以下顕微FT-IR）は、顕微鏡の画像を見ながら微小な領域のIRスペクトルを得ることができるため、樹脂のみに焦点を当てれば、溶媒抽出することなく、樹脂のみのIRスペクトルを得ることができると考えられる。

本研究では、ATR法及び顕微FT-IRを用いることにより、溶媒で抽出することなく、少量の試料上に付着した微量の樹脂を、直接解析できる方法を確立することを目的とした。

表. 1

樹 脂 名	A. 標準の割合	B. 標準の5倍の割合
Basolan MW Micro (シリコン系樹脂)	A-1	B-1
エラストロンNEWBAP-15 (ウレタン樹脂)	A-2	B-2
Pantex U-51 (水溶性ウレタン樹脂)	A-3	B-3
ハイレンジR-403 (アクリル系樹脂)	A-4	B-4
ハーコセット57 (ナイロン系樹脂)	A-5	B-5

2. 実験方法

2-1. 試料の作成

JIS添付白布(羊毛)に、表.1の樹脂を、各々の樹脂に定められた方法で、それぞれの樹脂の標準量と、その5倍の濃度で加工したものを用いた。

樹脂加工した試料について、樹脂の付着量と付着状態を確認するために、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-T330)で観察した。

2-2. IRスペクトルの測定

ATR法によるIRスペクトルの測定としては、フーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所製FTIR-8300)に全反射測定装置(島津製作所製ATR-8100H)を取り付け、ATR結晶としてZnSe結晶を用いた。樹脂は微量であるため、添付白布の羊毛のIRスペクトルの影響が大きい。そこで、添付白布(羊毛)との差スペクトルとして樹脂のIRスペクトルを得るため、添付白布(羊毛)をバックグラウンドとして測定した。

顕微FT-IRによるIRスペクトルの測定としては、フーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所製FTIR-8300)に付属している、赤外顕微鏡(島津製作所製AIM-8000R)を用いた。試料のセットの方法として、穴のあいた試料台に試料を固定してそのまま光を透過させて測定する方法、光を反射する試料台の上に試料をのせ反射光で測定する方法、ダイヤモンドセル(住友電気工業(株)製 Diamond EX'Press)で

試料を挟み透過光で測定する方法を用いて測定した。

それぞれの加工に用いた樹脂の溶液を、時計皿で乾燥し、それぞれの樹脂と同じ条件でキュアリングした試料を、ダイヤモンドセルを用いFT-IRおよび顕微FT-IRで測定し、樹脂を鑑別するためのデータベースとした。

3. 結果と考察

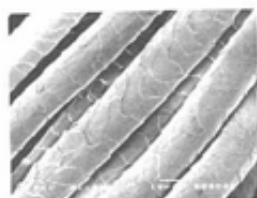
3-1. 試料の状態

図.1に電子顕微鏡写真を示す。試料に付着した各々の樹脂の量と形態を確認した。B-1, 2, 3の試料は、表面を完全に覆う程多量の樹脂が付着していた。逆にA-5の試料については、電子顕微鏡での観察でも樹脂の確認が難しいほど樹脂の付着量はわずかであった。その他の試料は、繊維と繊維の隙間もしくは繊維の表面に付着している樹脂が確認できる量であった。

3-2. データベースのIRスペクトル

データベースとするため測定したIRスペクトルは、FT-IRおよび顕微FT-IRどちらの方法でも樹脂のはっきりとしたIRスペクトルを得ることができた。よって、比較のためのIRスペクトルとして、顕微FT-IRで測定したものをを用いた。

エラストロンNEWBAP-15とPantex U-51は、かなり類似したIRスペクトルが得られた。またハーコセット57のIRスペクトルの主なピ



羊毛(樹脂未加工)

図1. 各々の樹脂で加工した添付白布(羊毛)の電子顕微鏡写真

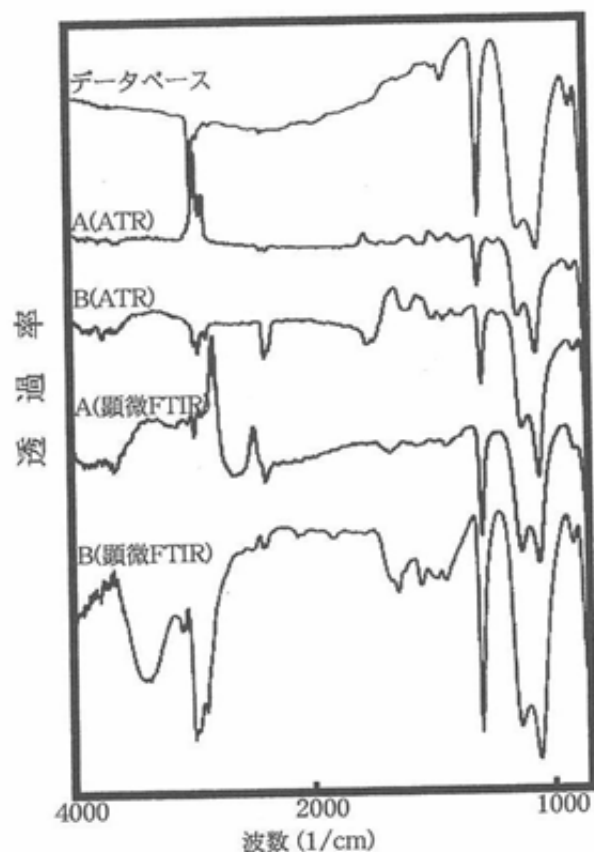
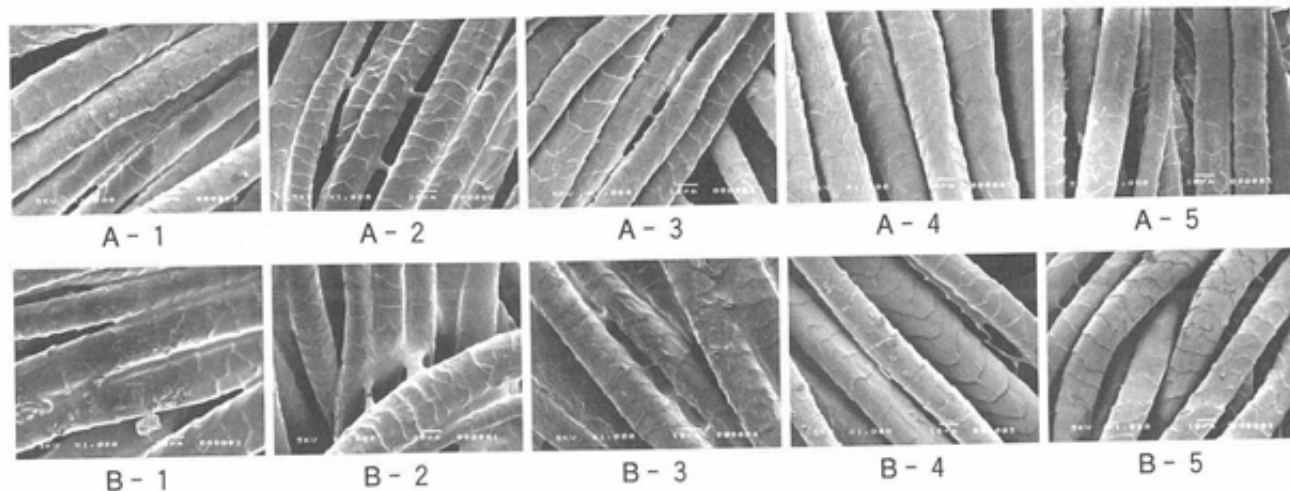


図2. Basolan MW Microを加工した試料のIRスペクトル

ークは、羊毛のIRスペクトルの主なピークと非常に近い位置であった。

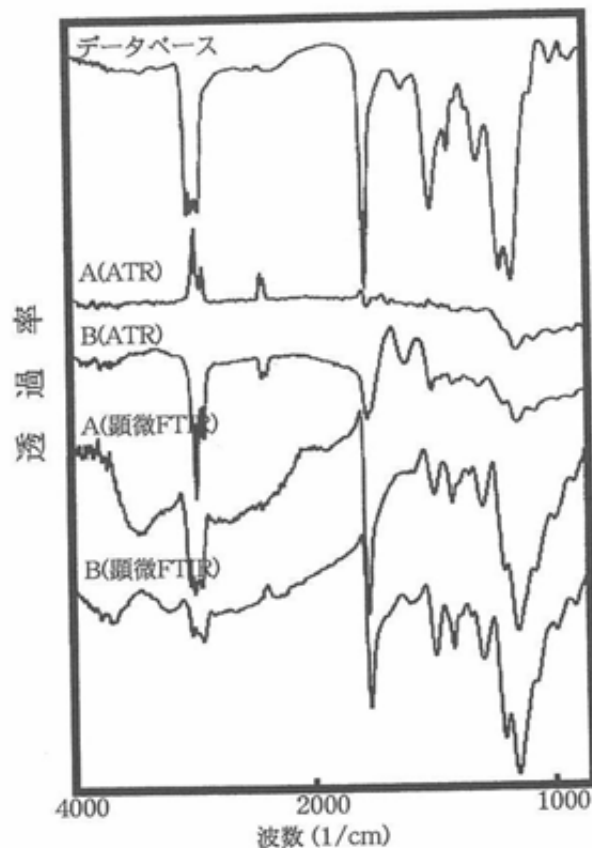


図3. エラストロンNEWBAPを加工した試料のIRスペクトル

3-3. ATR法による測定結果

A-1及びB-1のIRスペクトルは、データベースとして測定したシリコン系樹脂のスペクトルとほぼ一致し、加工された樹脂がシリ

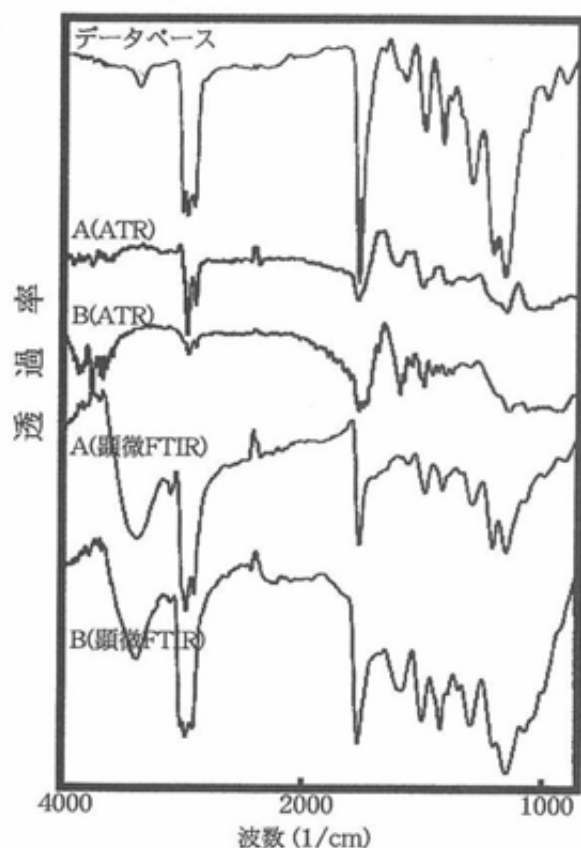


図4. Pantex U-51を加工した試料のIRスペクトル

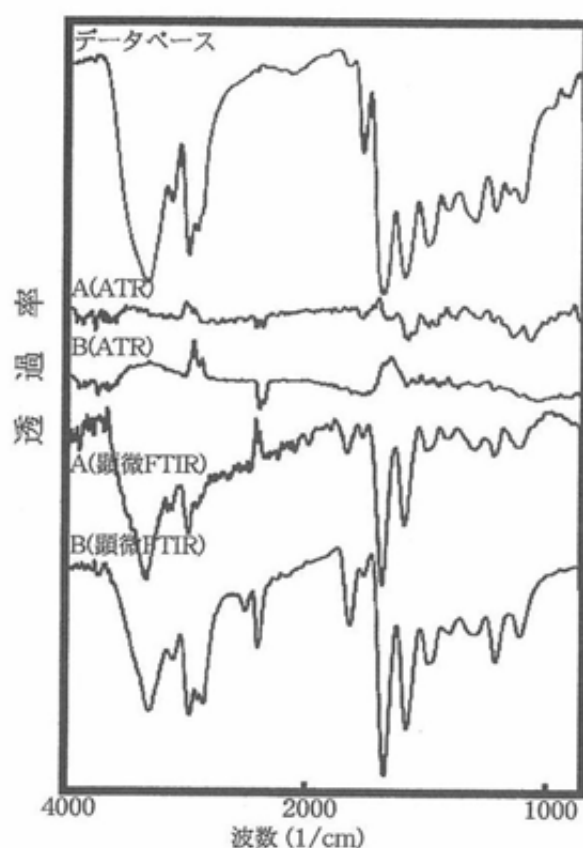


図6. ハーコセット57を加工した試料のIRスペクトル

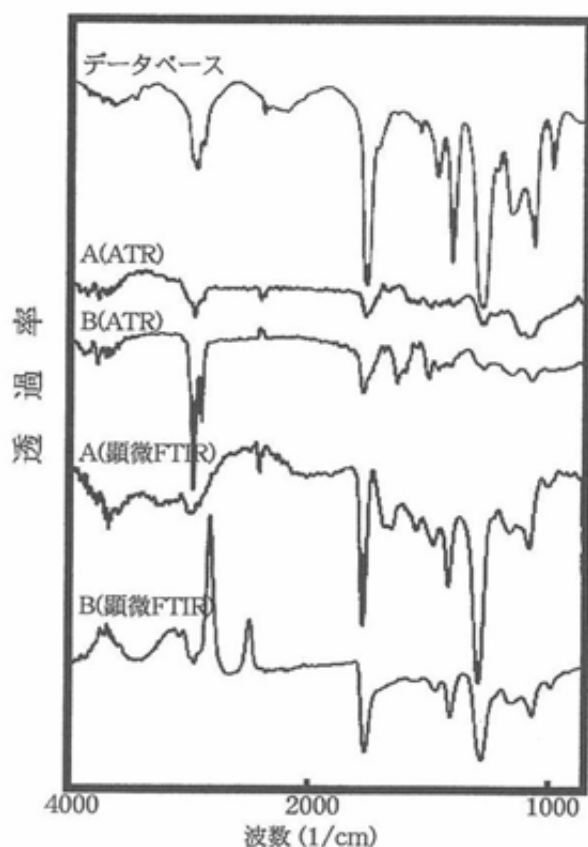


図5. ハイレンジR-403を加工した試料のIRスペクトル

コン系樹脂であると特定することができた(図.2)。

A-2,3,4及びB-2,3,4の試料のIRスペクトルは、一致するピークも一部に見られるものの、すべてのピークが現れていないため、どの樹脂であるかを特定するのは困難であると考えられる(図.3,4,5)。

さらに、A-5及びB-5のIRスペクトルは、ほとんどピークが得られなかった(図.6)。織物はフィルムなどとは違い、その表面の凹凸のためプリズムの結晶との密着性が悪く、プリズムとの接触面積が小さくなるため検出できる光量が少なくなり、微量に付着している樹脂の測定が難しいものと考えられる。また、バックグラウンドで測定した羊毛と樹脂加工して測定した織物の羊毛のスペクトルは、完全に相殺することができないため、羊毛と樹脂のスペクトルでピークが重なったり近かつ

たりした場合、樹脂のピークが差として現れないものと考えられる。シリコン系樹脂のみ測定が容易であったのは、Siを含む化合物のピークが、羊毛のピークと重ならない位置にあるためだと考えられる。逆にナイロン系樹脂のスペクトルは羊毛のスペクトルと極めて類似しているため、差スペクトルを得るのは困難であった(図.7)。

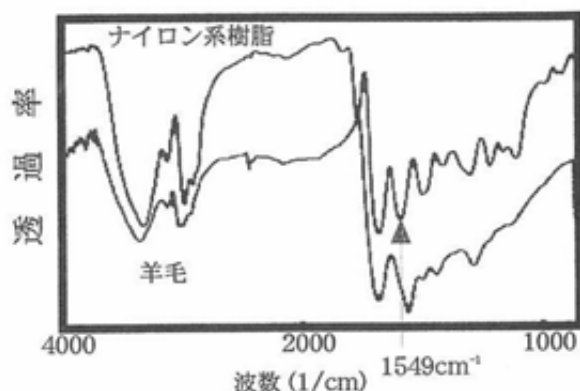


図7. ナイロン樹脂と羊毛のIRスペクトル

3-4. 顕微FT-IRによる測定結果

前述の2種の方法で試料を固定した場合、試料の形態はそのまま測定するため、試料の表面が平らでなく、繊維1本だけでも厚すぎるため透過光も反射光も光量が少なすぎて測定ができなかった。また繊維と繊維をつなぐように付着している樹脂も厚く、またさらに下にある羊毛繊維が邪魔をして、測定ができなかった。

ダイヤモンドセルで試料からほぐした糸を圧縮すると、繊維と共に樹脂も薄くのばされ、樹脂の一部はその圧力で繊維から剥がれる。そこで、繊維を取り除くと剥がれた樹脂がダイヤモンドセルの表面にそのまま固定されて残る。付着している樹脂の量が最も微量であるA-5の試料からも、ごく微量ではあるが樹脂が剥がれた。そこで、剥がれた樹脂の断片に焦点を当てて透過光でIRスペクトルを測

定することによって、樹脂のみのIRスペクトルを得ることができた。

得られたすべての試料のIRスペクトルは、データベースとして測定した樹脂と一致し、樹脂の特定をすることが可能であった(図.2~6)。羊毛に極めて類似したスペクトルのナイロン系樹脂も、 1549cm^{-1} の位置にあるピークが羊毛のピークと異なるため区別することができる。しかし、エラストロンNEWBAP-15 (A-2, B-2) と Pantex U-51 (A-3, B-3) は、得られるスペクトルがほぼ同じであるため、区別することができなかった(図.3,4)。

さらに、この方法で加工した樹脂がわかっている製品の樹脂を鑑別した(図.8)。織物は毛100%である。BAP樹脂で加工した製品から、BAP樹脂と考えられるスペクトルを得ることができた。また、ウレタン樹脂とシリコン樹脂を混合し加工した製品から得られたスペクトルは、それぞれの樹脂に帰属できるピークが見られた。さらにいくつかの剥離した断片を測定したところ、ウレタン樹脂に帰属できる 1732cm^{-1} のピークの強いものと、シリコン樹脂に帰属できる 1010cm^{-1} のピークの強いものがあり、2種類の樹脂の混合であることを確認できた。

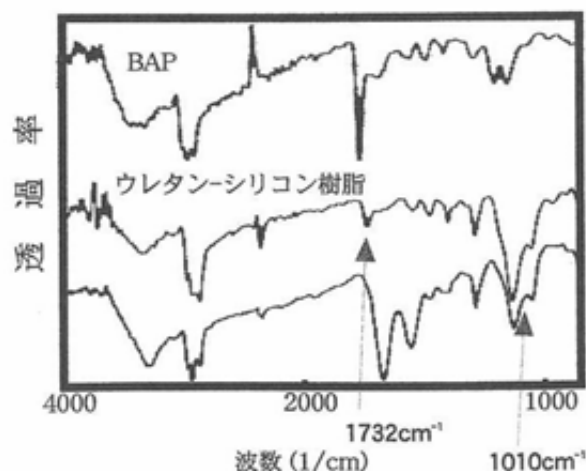


図8. 製品のIRスペクトル

4. おわりに

本研究により、試料から溶媒により樹脂を抽出しなくても、試料上の樹脂から直接IRスペクトルを得ることができ、樹脂の解析が可能であることがわかった。

微量な樹脂の分析の手法としては、ダイヤモンドセルを用いて樹脂を繊維から剥離させた後、顕微FT-IRでの測定が最も適しており、この方法により今回測定した樹脂はすべて鑑別することができる。

その中でも、シリコン系樹脂のスペクトルは、他の樹脂に比べ特徴的なピークがあるた

め鑑別が容易である。逆に、ナイロン系の樹脂は、羊毛に加工した場合、両者のスペクトルが類似しているため剥離させた樹脂のみを測定しないと鑑別は困難である。また、エラストロンNEWBAP-15 (A-2, B-2) と Pantex U-51 (A-3, B-3) は、得られるスペクトルがほぼ同じであることから、両者を区別することは困難である。

さらに、2種類以上の樹脂を混合して加工した試料の樹脂の鑑別も、可能であることが示唆された。