

綿繊維とポリエステル繊維の混紡繊維で編み上げられた 軍手の簡易混用率試験について

山盛 愛子*, 霞上 仁一*, 武藤 辰雄*

Simple Testing Method for Quantitative Analysis of Fiber Mixtures of Work Glove Knitted Cotton and Polyester

Aiko YAMAMORI*, Jinichi KASUKAMI* and Tatsuo MUTOU*

Nagoya Customs Laboratory

2-3-12, Irifune, Minato-ku, Nagoya, Aichi 455-8535 Japan

Testing methods for quantitative analysis of fiber mixtures of work gloves which consist of cotton fiber and polyester fiber include the JIS-regulated sulfuric acid method. We investigated two quick and simple analytical methods such as thermogravimetric analysis and solvent dissolution with 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP). In thermogravimetric analysis, a thermogravimetric curve of the mixed fiber which consisted of cotton fiber and polyester fiber showed weight losses in two stages due to a difference of pyrolysis temperature, and we calculated the content ratio from the weight loss. In the solvent dissolution method, because polyester fiber was separated from a mixed fiber by dissolution with 25% HFIP-chloroform solvent, we determined the weight of cotton fiber which did not dissolve in it. The value determined by these two methods agreed well with the value determined by the sulfuric acid method.

1. 緒 言

軍手は、関税率表の分類において、手袋として税番第 61.16 項に属する。二以上の紡織用繊維から成るものは、構成する紡織用繊維のうち、最大の重量を占めるもののみから成る物品とみなしてその所属が決定され、綿が最大重量のものは綿製として税番第 6116.92 号 (WTO 協定税率 7.4%)、合成繊維が最大重量のものは合成繊維製として税番第 6116.93 号 (WTO 協定税率 5.3%) に細分化され、税率に格差がある。合成繊維製として申告された軍手のうち、分析の結果、綿製として分類変更となった事例もしばしばあり、申告と異なるものが少なくない。

繊維の混用率試験は、日本工業規格 JIS L 1030-2「繊維製品の混用率試験方法」に規定されており、綿繊維とポリエステル繊維による混紡繊維は、70%硫酸を用いて綿繊維を溶解し、残留ポリエステル繊維の重量を測定する方法が一般的である¹⁾。しかし、硫酸は取扱上注意を要するもので、硫酸に溶解した綿と残留ポリエステル繊維で粘度が高くなった硫酸溶液から溶解繊維を吸引る過分別するには、手間と時間を要する場合もある。また、使用済硫酸の廃液処理が必要になる難点もある。

セルロース繊維とポリエステル繊維による混紡繊維について、中司らにより繊維廃棄物のリサイクルを目的とした、それらの熱的挙動が報告され²⁾、池田らにより 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-

2-プロパノール (以下、HFIP と略記する。)を用いてポリエステル繊維を選択的に溶解し、分離した例^{3), 4)}が報告されている。この報告によると、ポリエステルを選択的に溶解する溶媒として、HFIP、m-クレゾール、フェノール、フェノール・四塩化エタン (重量比 6 : 4) 及び o-クロロフェノールが挙げられるが、HFIP 以外は毒性の強い溶媒であるため、HFIP が適しているとしている。また、HFIP は溶媒の価格が高いため、安価なクロロホルムでの希釈について報告され³⁾、更に、HFIP での処理による両繊維の劣化はほとんど起きないと報告されている⁴⁾。

そこで今回、綿とポリエステルの割合を簡便に定量する方法として、熱重量分析法 (TG 法) 及び HFIP を用いてポリエステル繊維を溶解する溶解法 (HFIP 法) という二通りの方法を用いて混用率の測定を行い、JIS に規定されている硫酸による溶解法 (JIS 法) と比較し検討したので報告する。また、軍手は、ポリエステルと綿の混紡繊維以外にレーヨンを加えた混紡繊維もあり、三種混紡繊維についても検討したので併せて報告する。

2. 実 験

2. 1 試料及び試薬

2. 1. 1 試料

軍手 (輸入品 A : 綿とポリエステルの二種混紡品

輸入品 B : 綿、ポリエステル及びレーヨンの三種混紡品)

* 名古屋税関業務部 〒455-8535 愛知県名古屋市中区入船 2-3-12

標準繊維：JIS L0803 染色堅ろう度試験用多織交織布（財団法人日本規格協会）

2. 1. 2 試薬

60%硫酸（キシダ化学）

70%硫酸（片山化学工業）

HFIP（Aldrich）

クロロホルム（片山化学工業）

2. 2 分析装置及び分析条件

示差熱・熱重量同時測定装置：DTG-60H（島津製作所製）

セル：アルミナ

雰囲気ガス：窒素、空気

ガス流量：150 ml/min

基準物質： α -アルミナ

昇温条件：室温→（10℃/min）→600℃

試料重量：約4mg

軍手は、ほぐして約1~2mmの長さに裁断し、標準繊維は、多織交織布より必要繊維を引き抜いて約1~2mmの長さに裁断したものを測定した。

2. 3 実験方法

2. 3. 1 TG法

2. 3. 1 (1) 測定雰囲気の検討

空気雰囲気下及び窒素雰囲気下における標準の綿繊維及びポリエステル繊維の熱重量曲線を測定した。

2. 3. 1 (2) TG法による標準混合繊維の測定

綿及びポリエステルの標準繊維を示差熱・熱重量同時測定装置のセル中で秤量し混合した試料の熱重量曲線を測定した。

2. 3. 1 (3) TG法による実試料（軍手）の測定

輸入品の軍手について熱重量分析を行い、JIS法により求めた絶乾混用率と比較した。

2. 3. 2 HFIP法

2. 3. 2 (1) 混合溶媒による各種繊維の溶解性の確認

HFIPは、常温でポリエステル繊維を溶解できるという利点があるが、溶媒の価格が高いため、溶解度を落とさない安価な溶媒での希釈が必要である。塩素系化合物と芳香族化合物が、貧溶媒としての能力が低く、ポリエステル溶解度を落とさない希釈剤となると考えられ、クロロホルムを希釈溶媒とした報告がされている。この報告によると、HFIP濃度が20%以上の溶液では、常温で1時間以内に溶媒量の10%のポリエステル繊維を溶解することができるとされている³⁾。

したがって、本研究では、ポリエステル繊維の割合が高くなるとHFIP-クロロホルム溶液が濁り、溶解したポリエステルとの分離が悪くなることと価格が高価であるという二点を検討した結果、HFIP濃度は25%、溶液量15ml、試料約1gとした。

次に、ポリエステル以外の各種繊維約0.2gの25% HFIP-クロロホルム溶液5mlに対する60分後の溶解性を測定した。

2. 3. 2 (2) HFIP法による標準混合繊維の測定

セルロース製円筒ろ紙を短く切り、その中にJIS L 1030-2に規

定された溶解法に関する前処理を行った試料（約1g）を詰めた。これをあらかじめ底に金属スペーサーを入れておいた遠心分離用コニカルチューブに挿入した（Fig.1）。次にHFIP-クロロホルム溶液約15mlを繊維上部が満たされるまで加え、超音波洗浄機による溶解（10分）後に遠心分離するという作業を2~3回繰り返して行い、ポリエステルを完全に取り除いた。その後、コニカルチューブから円筒ろ紙を取り出し、105℃で乾燥（恒量）させ、ろ紙内の残留綿繊維の絶乾重量を求めた。

なお、コニカルチューブはHFIPに溶解しないポリプロピレン製のものを使用し、底に入れた金属スペーサーは、溶解したポリエステルが円筒ろ紙底部に付着しないようにするためのものである。

上記操作により綿及びポリエステルの標準繊維を混合した試料について、残留した綿繊維の含有量を測定した。

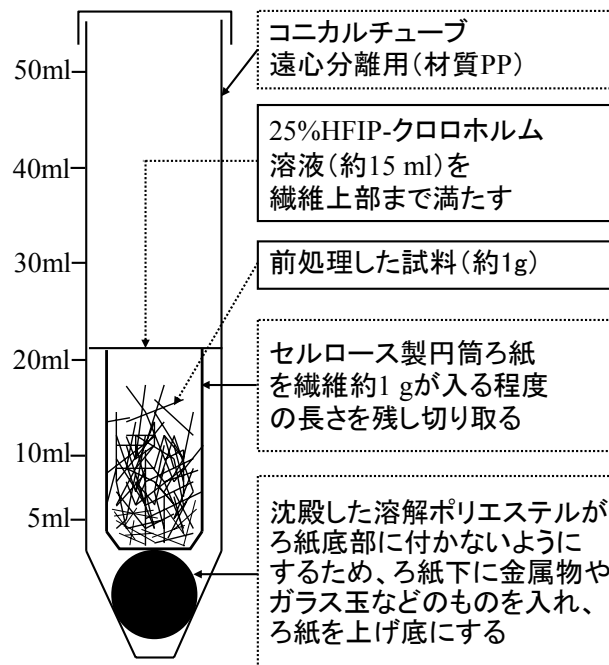


Fig. 1 Instrument of HFIP method

2. 3. 2 (3) HFIP法による実試料（軍手）の測定

輸入品の軍手についても同様に測定を行った。輸入品Bに関しては、綿繊維・レーヨン繊維ともに残留するため、残留物に対して60%硫酸を用いて定量を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 TG法

3. 1. 1 測定雰囲気の検討

空気雰囲気下及び窒素雰囲気下における、標準の綿繊維及びポリエステル繊維の熱重量分析結果をFig.2及びFig.3に示す。

熱重量曲線において、空気雰囲気下では、綿繊維及びポリエステル繊維に二段階の重量減少が認められた。これは、空気中で加熱していることにより、第一段階で酸化分解が起り、次いで酸

化分解で生じた煤が燃焼した為と考えられる 5)。また、綿繊維の煤の燃焼とポリエステル繊維の酸化分解の温度が重なるため、空気雰囲気下では重量減少からの定量は難しいと考える。

一方、窒素雰囲気下では二繊維とも完全に分解しないが、熱分解による重量減少は一段階であり、その温度は異なるため、窒素雰囲気下で測定することとした。

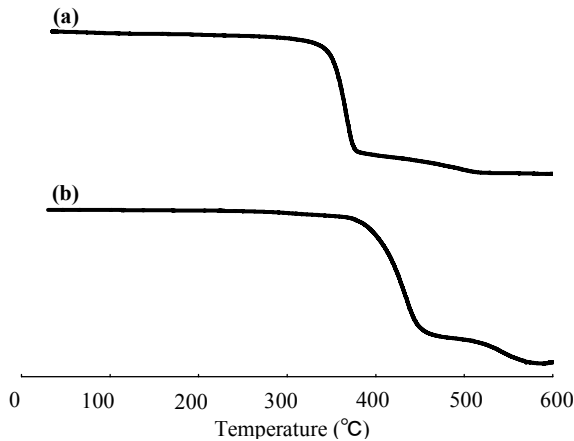


Fig. 2 Thermogravimetric curve of standard fibers in air
(a) cotton fibers, (b) polyester fibers

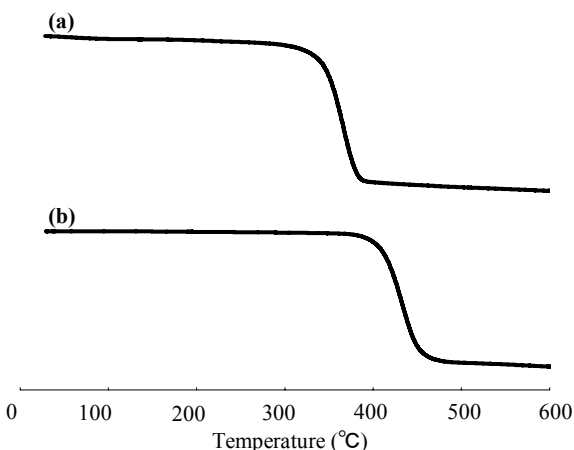


Fig. 3 Thermogravimetric curve of standard fibers in N2
(a) cotton fibers, (b) polyester fibers

3. 1. 2 TG 法による標準混合繊維の測定

綿及びポリエステルの標準繊維を混合した試料の熱重量分析結果の一例を Fig.4 に示す。熱重量曲線において、二段階の重量減少が認められた。第一段階は、綿繊維の熱分解による重量減少であり、第二段階は、ポリエステル繊維の熱分解による重量減少によるものと考えられる。第一段階と第二段階の重量減少の境界を明瞭に判断することは容易ではないため、熱重量曲線の微分曲線のピークトップを第一段階及び第二段階の境界とみなした。各々の重量減少量より算出した割合を絶乾混用率とし、標準試料の混合割合（公定水分率¹⁾（綿：8.5%，ポリエステル：0.4%）を用いて絶乾混用率に換算）と比較した結果を Fig.5 に示す。混合割合と熱重量曲線より求めた絶乾混用率には相関性が見られた。混合割合との差は、熱重量分析法において、熱分解による減量は

100 %ではないため完全に分解しておらず、さらに、第一段階の重量減少の温度範囲において、綿繊維の重量減少のみではなく、ポリエステル繊維の重量減少も若干認められ、また、第二段階の重量減少の温度範囲においても、ポリエステル繊維のみではなく、綿繊維の重量減少も認められるためなどの要因が考えられる。

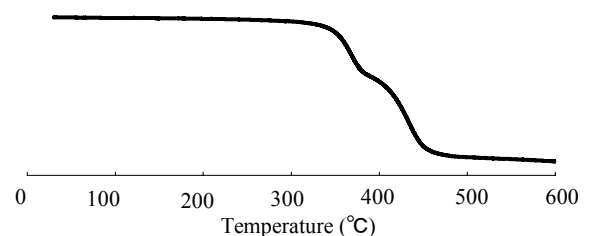


Fig. 4 Thermogravimetric curve of mixtures of standard cotton fibers and standard polyester fibers in N2

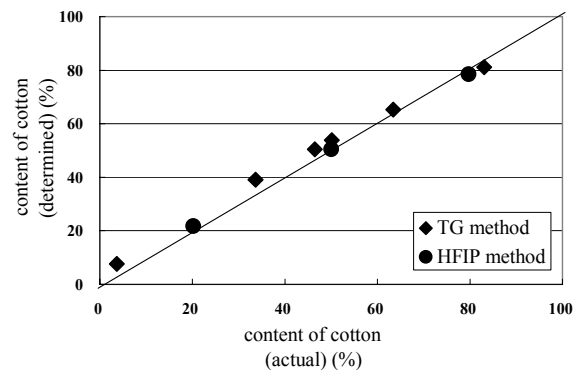


Fig. 5 Relationship between actual cotton content and cotton content determined by TG method and HFIP method

3. 1. 3 TG 法による実試料（軍手）の測定

輸入品の軍手について熱重量分析を行い、硫酸法により求めた絶乾混用率と比較した結果を Table 1 に示す。標準繊維の場合と同様に、第一段階と第二段階の重量減少の境界は、熱重量曲線の微分曲線のピークトップを第一段階及び第二段階の境界とみなした。いずれの場合も、硫酸法により求めた定量値と近接しており、良好な結果が得られた。輸入品 B に関しては、綿繊維とレーヨン繊維の熱分解温度は、ほぼ同じなので、第一段階の重量減少は、綿繊維とレーヨン繊維が合算されたものと考えられる。

熱重量分析法での定量値の繰返し精度を確認するために、輸入品 A、B について繰返し測定を行った結果を Table 2 に示す。輸入品 A では、変動係数 1.3%，輸入品 B では、変動係数 5.9%であり、繰返し精度は良好と考えられる。

Table 1 Quantitative results of content of polyester, cotton and rayon (dry base)

		polyester	cotton	rayon
import goods A	sulfuric acid method	66.9	33.1	
	TG method	66.5	33.5	
	HFIP method	67.3	32.7	
import goods B	sulfuric acid method	48.8	46.1	5.1
	TG method	48.4	51.6	
	HFIP + sulfuric acid method	47.7	47.8	4.5

Table 2 Repeatability of content of polyester determined by TG method

	content of polyester (%)	
	import goods A	import goods B
1	66.3	48.5
2	66.0	50.1
3	65.5	52.2
4	67.3	45.5
5	67.5	45.8
Mean	66.5	48.4
S.D.	0.9	2.9
C.V.	1.3%	5.9%

3. 2 HFIP 法

3. 2. 1 混合溶媒による各種繊維の溶解性の確認

ポリエステル以外の各種繊維約 0.2 g の 25 % HFIP-クロロホルム溶液 5 ml に対する 60 分後の溶解性を測定した結果を Table 3 に示す。軍手に混紡されることの多い綿・レーヨンでは回収率はほぼ 100 % であり、溶解しないことが確認できた。

Table 3 Solubility of various fibers in 25% HFIP-chloroform solvent

fiber (0.2 g)	solvent 5 ml ・ 60 min	recovery ratio (%)
cotton	insoluble	99.9
rayon	insoluble	99.8
acetate fiber	soluble gradually	
wool	insoluble	99.8
silk	insoluble	100.1
nylon	soluble	
vinylon	insoluble	100.1
acrylic fiber	swelling	

3. 2. 2 HFIP 法による標準混合繊維の測定

綿及びポリエステルの標準繊維を混合した試料について、25 %HFIP-クロロホルム溶液を用いてポリエステル繊維を溶解し、残留した綿繊維の含有量を測定した結果を Fig.5 に示した。混合割合と残留した綿繊維の重量割合には相関性が見られた。

3. 2. 3 HFIP 法による実試料（軍手）の測定

輸入品の軍手についても同様に測定を行った（Table 1）。輸入品 B に関しては、綿繊維・レーヨン繊維ともに残留するため、残留物に対して 60 %硫酸を用いて定量を行った。輸入品 A、B ともに硫酸法により求めた定量値と近接しており、良好な結果が得られた。

4. 要 約

熱重量分析法及び 25 %HFIP-クロロホルム溶液でポリエステル繊維を溶解する溶解法という二通りの方法を用いて混用率の測定を行い、JIS に規定されている硫酸を用いた溶解法による測定との比較を行った。

熱重量分析法において、ポリエステル繊維と綿繊維では異なった挙動を示し、窒素雰囲気下において、各々の熱分解に由来すると考えられる二段階の重量減少が見られ、この重量減少分と混用率には相関関係が認められた。25 %HFIP-クロロホルム溶液にポリエステル繊維を溶解し、残留した綿繊維の重量より求めた混用率は、硫酸法と比較し近い値を示した。

熱重量分析法は、前処理等の試料調製や試薬を必要とせず、迅速かつ簡易に測定を行うことができ、HFIP を用いた方法では、劇物であるクロロホルムを使用するが、硫酸を使用することなく、硫酸法よりも簡易に定量を行うことができた。上記の二通りの迅速かつ簡易な方法を用いての定量は、簡便法となりうると考えられる。

文 献

- 1) JIS L 1030-2, 繊維製品の混用率試験方法—第 2 部：繊維混用率(2005)
- 2) 中司健一, 田上真二：広島県立東部工業技術センター研究報告, **10**, 46, (1997)
- 3) 池田慎哉, 青山進, 田平公孝, 田上真二, 中西文昭：広島県立東部工業技術センター研究報告, **10**, 42, (1997)
- 4) 池田慎哉, 青山進, 小村直樹, 牧野耕三：広島県立東部工業技術センター研究報告, **11**, 50, (1998)
- 5) 示差熱・熱重量同時測定装置 DTG 応用データ集（島津製作所）