

赤外分光光度法によるゴムおよびナイロンの迅速分析

藤島夕喜代* 江頭俊郎* 梶井紀孝*

製品に異物の混入が認められた場合、迅速な原因究明と対策が求められ、異物の材質を特定することが重要となる。赤外分光光度法は、有機物の分析において広く用いられる分析法であり、データベースに予め登録してある物質と照合することで材質の推定が可能である。しかし、市販のデータベースは純物質で登録されており、混合物であるゴムは添加物の影響で同定が難しい。そこで、本研究では、材質の推定に時間を要しているゴムについて赤外分光光度法による迅速分析を目指した。また、化学構造が似ているために赤外スペクトルのみでの推定が困難であったナイロン6とナイロン66についても検討した。混合物であるゴムや様々な形態のナイロンについて赤外スペクトルを測定し、赤外分析用データベースを充実させた。その結果、データベースの検索精度が向上し、赤外分光光度法のみで材質の推定が可能になった。

キーワード: 赤外分光光度法, ゴム, ナイロン, 赤外分析用データベース

Rapid Analysis of Rubber and Nylon Using Infrared Spectrophotometry

Yukiyo FUJISHIMA, Toshiro EGASHIRA and Noritaka KAJII

If foreign matter is found inside a product, rapid investigation of the cause and countermeasures are required, and it is important to identify the material. Infrared spectrophotometry is a widely used analytical method in the analysis of organic matter. Unknown substances can be identified by referring to the substances registered in a database. However, since commercially available databases contain only pure substances, rubber mixtures are difficult to identify due to the effects of the additives. In this study, we aimed to develop rapid analysis using infrared spectrophotometry for rubber, for which it usually takes significant time to identify the material. We also tried nylon 6 and nylon 66, which were difficult to identify from the infrared spectrum alone due to their similar chemical structures. Infrared spectra were measured for rubber in a mixed state and nylon in various forms, and we enhanced the database for infrared analysis. As a result, the database search accuracy was improved and the material could be identified using only infrared spectrophotometry.

Keywords: infrared spectrophotometry, rubber, nylon, database for infrared analysis

1. 緒 言

ゴム製品は、シール材、ベルト、ローラーなど機械部品のいたる所に使用されており、主成分である原料ゴムに、用途に応じてカーボンブラックや無機系充てん剤、加硫剤、加硫促進助剤、可塑剤などを混練して架橋させた混合物である。機械メーカーはアセンブリ品として、既に機械部品にゴム製品が組み込まれた状態で使用する場合が多い。また、自社製品でゴム製品を用いる場合においても、設計指示書にはゴムの材質と硬度程度しか指定していない場合がある。そのため、原料ゴムに混練されている材料やその配合割合が不明瞭なものがある。ゴムの材質選定を誤ると、ゴムの劣

化により機械部品の性能が満たされないばかりではなく、劣化により破断した異物が下流の工程で混入異物となり得る。混入異物により不具合が生じた場合は、原因を特定するために混入異物の材質を迅速に分析することが求められる。

有機物の評価法として広く利用される赤外分光光度法では、物質に赤外線を照射すると分子振動と等しいエネルギーの光を吸収し、赤外スペクトルが得られる。未知物質に関しては、データベースに予め登録してある物質と照合することで材質の推定が可能になる。前処理を行わずに混合物であるゴムの赤外スペクトルを取得すると、混練された添加剤由来の情報も同時に検出されるため、純物質で登録されている市販の赤外分析用データベースによる検索結果は主成分のゴム種と

*繊維生活部

は違う物質を示すことがある。ゴムなどの混合物を測定する際には、前処理により溶剤抽出物や熱分解生成物などから測定に適した試料を調整する必要がある¹⁾。

本研究では、これまで前処理に手間と時間を要していたゴムについて、混合物の赤外分析用データベースを充実させることで、赤外分光光度法による迅速分析手法の確立を目指した。また、化学構造が似ているために赤外分光光度法のみでの推定が困難であったナイロン6とナイロン66について検討した結果も合わせて報告する。

2. 実験

2.1 供試試料

天然ゴム、エチレンプロピレンゴム (EPDM)、ニトリルゴム (NBR)、ポリエステルウレタンゴム (AU)、ポリエーテルウレタンゴム (EU)、シリコンゴム (Q)、フッ素ゴム (FKM)、ナイロン6、ナイロン66の9種類の試料について赤外分光光度法により赤外スペクトルを測定した。これらは、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法、蛍光X線分析法により、事前に原料モノマーや添加剤を推定した。

2.2 評価装置

赤外分光分析装置はフーリエ変換型赤外分光光度計 (Cary(660+620)FTIR, アジレント・テクノロジー(株))を用い、全反射分析法 (ATR法)により赤外スペクトルを得た。JIS K6230で規定されている透過法と比較すると、ATR法はプリズムに試料を密着させ測定する方法で試料厚さを選ばないため、非破壊で容易に測定可能である²⁾。また、プリズムに用いたゲルマニウム (Ge) 結晶は、カーボンブラックが配合された黒ゴムのような高屈折率物質の赤外スペクトル測定に有利とされている³⁾。表1に赤外分光光度法による測定条件を示す。得られた赤外スペクトルはデータベースに追加登録し、その試料名は「天然ゴム_タルク入り」のよ

表1 赤外分光光度法による測定条件

波数範囲	700cm ⁻¹ ~4000cm ⁻¹
分解能	4cm ⁻¹
検出器	DTGS
積算回数	32回
データ処理	吸光度変換、水蒸気処理、ベースライン補正

うに原料ゴムと添加剤を区別できる名称とした。

3. 結果

3.1 ゴムの赤外分析用データベースの充実

ゴムの赤外スペクトルの一例として、異なる無機充てん材が配合された天然ゴムの赤外スペクトルを図1に示す。原料ゴムは全て天然ゴムであるが、配合されている無機充てん材が異なるために、それぞれ異なる赤外スペクトルを示した。ここで、配合されている無機充てん材が未知のゴムのデータベース検索したところ、従来のデータベースによる検索結果では全く異なる物質である「エステルとカルボン酸の鉛錯体」が上位に選択された。今回補充したデータベースでは新たに追加した「天然ゴム_炭酸カルシウム入り」が前記物質よりも上位に位置したことから、データベースの信頼性が上がっていることがわかった。

EPDMは耐水性に優れていることから、水道関連機器や食品製造装置類などのパッキンに利用されているが、EPDMは水道水中の残留塩素により劣化する報告⁴⁾もある。食品製造装置では、水道水の他にも酸やアルカリ性の薬品を洗浄液として用いる場合があり、配合された無機系充てん材によってはゴムの劣化につながる。EPDMの赤外スペクトルの一例を図2に示す。上段はタルク入りEPDMを前処理せずに得られた赤外スペクトル、中段はEPDM単体、下段はタルク単体の赤外スペクトルである。タルク入りEPDMを前処理せずに測定すると、EPDM単体とタルク単体を混合した赤外スペクトルが得られた。

JIS K6230には、代表的なゴムの溶液および熱分解物

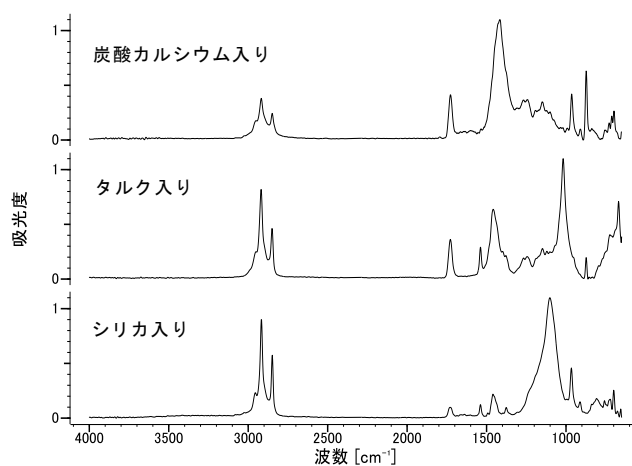


図1 異なる無機充てん材が配合された天然ゴムの赤外スペクトル

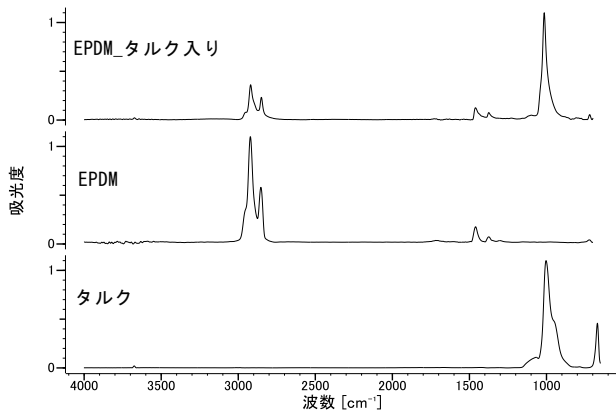


図2 タルクが配合されたEPDM及びEPDM, タルクの赤外スペクトル

から調整された膜に対する、特性吸収帯表および標準赤外スペクトルが示されている。今回、検討した天然ゴム、EPDM、NBR、AU、EU、Q、FKMについては、ゴムの前処理を行わずに得た赤外スペクトルからでも、それぞれのゴムに特徴的な特性吸収帯のピーク位置、ピーク数、ピークの相対強度及びスペクトル形状を考慮し、混合物の状態であるゴムの赤外分析用データベースを充実させることで原料ゴムに加え主たる無機充てん材の推定が可能となった。

3. 2 ナイロン種の推定

アミド結合(-CONH-)を有するポリアミド系樹脂のうち、脂肪族系の樹脂は一般的にナイロンと呼ばれており、単一重合体だけではなく共重合体も存在している。ポリアミド系樹脂の流通量の大半を占めるナイロン6、ナイロン66は、耐熱温度や染色性に違いがあり、材料取り違いによる不具合を生じる可能性がある。表2にナイロンの赤外スペクトルによる主な吸収帯および特性波数⁵⁾を示す。ナイロンの分析には赤外分光光度法が頻繁に利用されており、ナイロンに特徴的なアミド I : 1640cm^{-1} (C=O)、アミド II : 1540cm^{-1} (N-H)を示す強

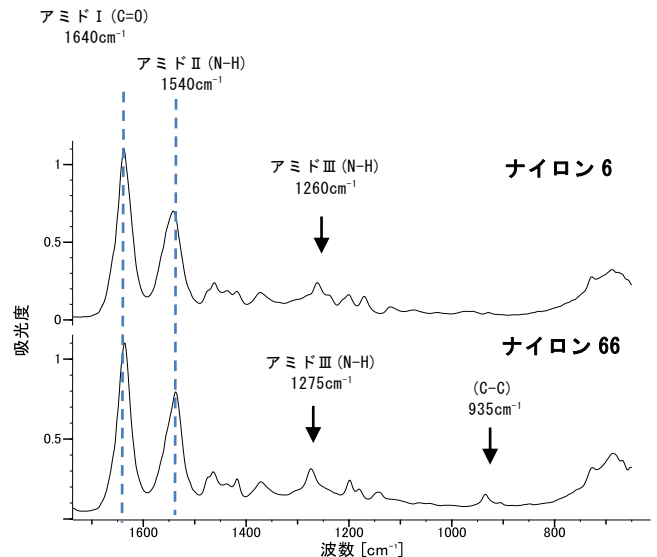


図3 ナイロンの赤外スペクトル

いピークからナイロンと推定することは容易である。一方、小川⁶⁾はフィルム法で調整したナイロン種の識別として、ナイロン6は $1465, 1265, 960, 925\text{ cm}^{-1}$ を、ナイロン66は $1480, 1280, 935\text{ cm}^{-1}$ の特性波数を挙げている。同時に、ナイロン6とナイロン66とを赤外分光光度法で区別しようとする、アミド I、アミド II 以外のピークは弱いため、できる限り他の方法を併用することが好ましいと述べている。表2から試料調整法によっても吸収波数および特性波数は若干の違いがあることがわかる。田川⁷⁾も試料調整による影響を指摘している。当場では、ナイロン6およびナイロン66を正確に推定するため、赤外分光光度法に加えて示差走査熱量測定 (DSC) による融点測定、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法 (Py-GC/MS) による熱分解生成物分析を併用してきた。DSCやPy-GC/MSにより測定する際は、試料を粉碎し測定する必要があり、非破壊での分析は困難である。

本研究では、ナイロン6、ナイロン66についてGe-ATR法による赤外スペクトル測定を行った。その結果

表2 ナイロンの赤外スペクトルによる主な吸収帯および特性波数 (JIS L1030-1⁵⁾ より抜粋)

繊維名	試料調整法	主な吸収帯および特性波数 cm^{-1}									
ナイロン6	K	3500~3250	2950	2850	1680~1630	1560~1510					680
ナイロン6	F	3300~3050	2950	2850	1630	1530	1450	1250		680	570
ナイロン66	K	3500~3250	2950	2850	1680~1630	1560~1510			930	680	
ナイロン66	F	3300~2950	2850		1630	1530	1470	1270	930	680	570

K : 臭化カリウム錠剤法、F : フィルム法

を図3に示す。図3より、アミドⅢ(N-H)を示す弱いピークは、ナイロン6では 1260cm^{-1} に対し、ナイロン66では 1275cm^{-1} であった。また、ナイロン6では 925cm^{-1} のピークを検出したものの強度はかなり低くノイズと区別が付きにくかったが、分解能が向上した近年の装置では、ナイロン66で 935cm^{-1} に弱いながらもはっきりとしたピークが認められた(図3 矢印部分)。今回、複数のナイロン6、ナイロン66の赤外スペクトルをデータベースに追加し、さらに、データベースに加えた試料以外のナイロン試料を用いてデータベースの検索精度を検証した。その際の分析法は、すべてGe-ATR法に統一した。その結果、樹脂、繊維、フィルムなどさまざまな形態の試料においても、従来法(DSCやPy-GC/MS)で推定したナイロン種と同じ結果を赤外分光光度法のみで推定できることを確認した。これにより、ナイロン種の推定にかかる時間が約5分に短縮化でき、目指す迅速分析が可能となった。

4. 結 言

これまで、混合物のため煩雑な前処理や複数の分析法を材質の推定に要していたゴムや化学構造が類似しているナイロン種について赤外分析用データベースを

充実することで、赤外分光光度法のみで材質推定が可能となり、迅速化が実現した。今後も赤外分析用データベースを逐次追加し、検索精度を高めていくことで、県内企業の不具合事例の再発防止、品質管理の向上に活用する。

参考文献

- 1) JIS K 6230:2018. ゴム—赤外分光分析法による同定方法.
- 2) 原田美奈子. 加硫ゴムの分析法総論. 日本ゴム協会誌. 2015, vol. 88, no.6, p.192-197.
- 3) 原田美奈子. (編)日本分析化学会. 試料分析講座 高分子分析. 丸善. 2013, p.197.
- 4) 吉川治彦, 中村勉, 百武健一郎, 小林智子, 植田新二, 宮川龍次, 大武義人. 水道水残留塩素に侵されるEPDMパッキンの劣化メカニズム. 日本ゴム協会誌. 2002, vol. 75, no.7, p.75-79.
- 5) JIS L 1030-1:2012. 繊維製品の混用率試験方法—第1部: 繊維鑑別.
- 6) 小川俊夫. (編)公益社団法人日本分析化学会. 高分子分析ハンドブック. (株)朝倉書店. 1985, p.319-331.
- 7) 田川高司. (編)公益社団法人日本分析化学会. 高分子分析ハンドブック. (株)朝倉書店. 1985, p.648-653.