赤外分光光度法による混入異物の迅速分析

繊維生活部　○藤島夕喜代　江頭俊郎　梶井紀孝

１．目　的

製品に不具合が発生した場合，迅速な原因究明と対策が求められる。中でも，製品内部に異物の混入が認められた場合，その材質を特定することが重要となる。有機化合物の評価として利用される赤外分光光度法は，物質に赤外線を照射して得られた赤外スペクトルを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な分析法である。しかし，市販の赤外分析用データベースは純物質で登録されているため，ゴムなどの混合物を分析する際には分析前に添加剤を分離するなどの前処理が必要である。前処理を行わずにゴムの赤外スペクトルを取得すると，添加剤由来の赤外スペクトルも同時に検出されるため，データベースによる検索結果は本来のゴム種とは違う物質を示すことがある。

本研究では，これまで推定に時間を要していたゴムやナイロン種について赤外分析用データベースを構築することで，赤外分光光度法による混入異物の迅速分析手法の確立を目指した。

２．内　容

2.1　試料

測定試料としては，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種類である。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　装置

赤外分析装置はフーリエ変換赤外分光光度計（Cary(660＋620)FTIR，アジレント・テクノロジー㈱）を用い，全反射分析法（Ge-ATR）により赤外スペクトルを得た。得られた赤外スペクトルデータはデータベースに登録し，その試料名は天然ゴム_タルク入りのように原料ゴムと添加剤を区別できる名称とした。

2.3　ゴムの赤外分析用データベースの構築

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，主原料である原料ゴムに，用途に応じてカーボンブラックや無機充てん材，架橋剤，有機添加剤などと混練後，架橋させた混合物である。とりわけ，天然ゴム，EPDM，NBRは配合剤由来のピークが強く現れるため，これらのゴム種の分析には注意する必要がある。一例として，天然ゴムに異なる無機充てん材を含む混合物の赤外スペクトルを図１に示す。ベースとなる原料ゴムは天然ゴムであるが，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天然ゴムを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エステルとカルボン酸の鉛錯体が上位ヒットしたが，今回構築したデータベースでは天然ゴム_炭酸カルシウム入りが前記物質よりも上位にヒットした。ゴムの前処理を行わずに得た赤外スペクトルから，原料ゴム，主たる無機充て

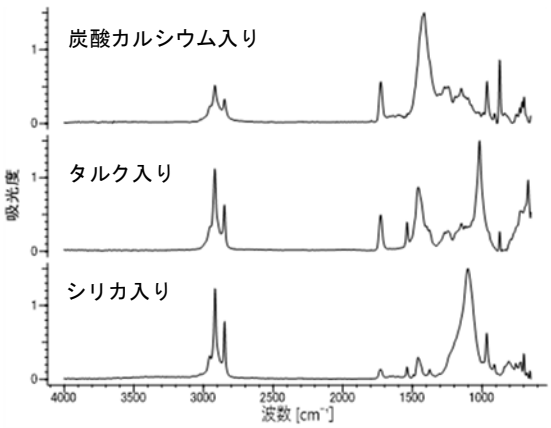

図１　天然ゴムに無機充てん材を含む混合物の赤外スペクトル

ん剤が推定可能であった。

図 2 に機械部品に用いられる代表的なゴムの赤外スペクトルを示す。矢印はそれぞれのゴムに特徴的な波数である。EPDMは1370cm^{-1} (-CH_3) , 1460cm^{-1}(-CH_2-), NBRは2240cm^{-1} (-C≡N), 970cm^{-1} (-CH=CH-),910 cm^{-1} (-CH＝CH_2) である。AUは 1740cm^{-1} (C=O), 1170 あるいは 1070cm^{-1} (C-O), EUは 1120cm^{-1} (-O-)である。Qは 800 および 1260cm^{-1} (>Si(-CH_3)$_2$) , 1020 ～ 1090cm^{-1} (Si-O-Si), FKMは1200cm^{-1} (C-F) にピークがあるのが特徴的である。データベースの検索結果を参考に，特性吸収帯の有無を確認することで，使用されているゴムの材質が推定可能となった。

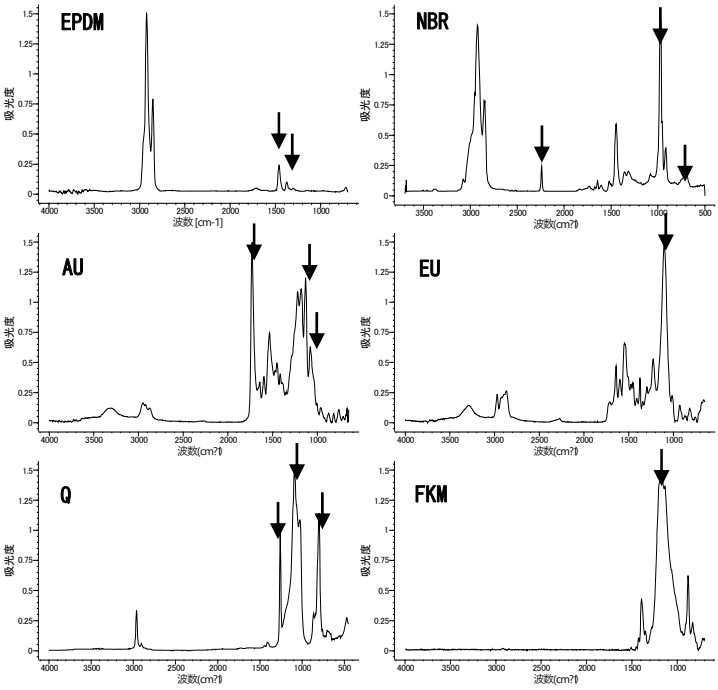

図２　代表的なゴムの赤外スペクトル

2.4　ナイロン種の推定

ナイロン 6，ナイロン 66 は，耐熱温度や染色性の差から材料取り違えによる不具合を生じる可能性がある。図3にナイロン6およびナイロン66 の赤外スペクトルを示す。ナイロンの赤外スペクトルは，ナイロンに共通するアミドI，アミドIIの強い吸収以外のピークは弱く，ノイズと判断がつきにくい。そのため，従来のナイロン 6 およびナイロン 66 の推定には，赤外分光光度法に加えて示差走査熱量測定（DSC）により融点を測定するか，熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法により熱分解生成物を分析する必要があった。今回，樹脂，繊維，フィルムなどさまざまな形態のナイロン 6，ナイロン 66 で検証を行ったところ，特定の波数にそれぞれのナイロン特有のピークがあることを見出した（図 3 矢印部分）。これらのピークに着目すると，赤外分光光度法のみでナイロン 6，ナイロン 66 の推定が可能となった。

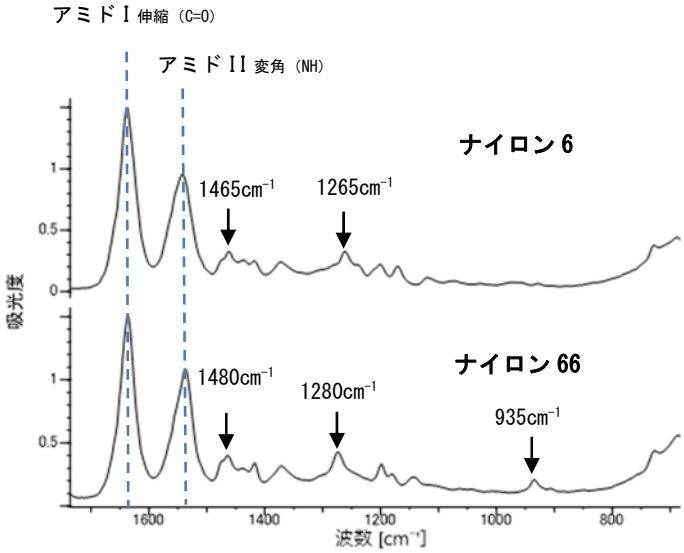

図３　ナイロンの赤外スペクトル

３．結　果

これまで，混合物で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構築することで，不具合解析や品質管理に迅速対応することが可能となった。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。