

## 資 料

## 近赤外分光測定によるナイロン6の含水率評価

出口 智博\*

## 1. 目 的

プラスチックの射出成形、押出成形、ブロー成形等において原材料であるペレットの水分管理は重要である。ペレットに水分が多く含まれている場合、射出成形の際に溶融したペレットから水分が気化し、製品中にボイド（空洞）やシルバーストリーク（銀条）、曇りの発生による透明度の低下など外観に異常を発生させる。従って水分を吸収しないPE（ポリエチレン：ゴミ袋、買い物袋など）やPP（ポリプロピレン：調理用プラスチック容器本体など）などを除き、原料ペレットの水分を規定量以下まで乾燥させることは不良品を発生させないために必要な条件の一つである。またナイロン6は図1に示すように極性をもった官能基（C=O基、N-H基）を持っているので成形後に放置した場合、周囲の空気の湿気に含まれる水分を吸収し含水率が3～4%になる。ナイロン6のように吸湿しやすい傾向にあるプラスチックでは吸湿しないプラスチックと異なり吸湿に伴って、比較的大きく膨張することがあるので、製品によっては出荷後の寸法変化を防止するため、成形後に一定時間吸湿させて寸法を安定させて出荷することになっている。

一方、プラスチックに含有される水分の定量法は数種類の方法があるが、例えば最も基本的な方法として試験片を乾燥させて求める乾燥重量法（JIS K 7251）があるが、比較的測定に時間がかかり、製造現場では手軽かつ短時間で利用できるとは言い難い。マイクロ波を利用した加熱方法では装置が大掛かりとなる。また通常市販されている近赤外線での水分定量装置では材料表面での反射による測定方法が利用されているが、凹凸などの試料の表面状態の影響が大きく、測定対象領域により試料全体の状態が反映されているとは言い難い。

今回、ナイロン6を対象として、透過法による近赤外スペクトルから簡単・迅速な水分測定が可能か検討を行ったので、その結果について報告する。なお、ナイロン6を対象に選択したのは、他のプラスチックと比較して広範囲かつ高含水率まで吸湿可能<sup>1)</sup>であるとともに、熱可塑性プラスチックの中では吸湿による寸法変化率が大きく、ナイロン6の水分含有量を把握することは製品の寸法精度の問題

を検討するうえで重要と考えられるためである。

## 2. 方 法

## 2.1 供試材料

材料はノバミッド（三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製）から製造されたナイロン6シート、厚さ0.3mmのものを50×50mmに切り出して用いた。図1にナイロン6の構造式を示す。

## 2.2 試験片の含水率調整

密閉容器内において飽和塩水溶液と平衡状態にある雰囲気相の相対湿度は塩の種類と溶液の温度によって決まる。本研究では飽和塩法により相対湿度を一定に調整した雰囲気相に曝露することにより試験片の含水率調整を行った。湿度調整に使用する飽和塩水溶液の溶質は文献<sup>2) 3)</sup>を参照して選択を行った。

各種の飽和塩水溶液を底に入れたデシケータ中に未処理試験片を水溶液に接触しないように配置し、デシケータを50℃に設定した恒温器内に設置した<sup>2)</sup>。この方法により50℃雰囲気相においてデシケータ内部の湿度を一定に調整した。その後、試験片の重量が恒量となるまでデシケータ内で保持して試験片の水分調整を行った<sup>2)</sup>。

また、市販のナイロンシートは購入時に既に含水率が3～4%程度あるため、それ以下の含水率調整には以下の方法を用いた。試験片を110℃に設定した乾燥器内に恒量となるまで設置し、その時点での含水率を0%とした。その後1～5日間室内で放置して吸湿させ、3～4%以下の低含水率の水分調整を行った<sup>4)</sup>。

試験片の含水率は含水率調整処理後の試料重量と、110℃乾燥重量の差から乾燥重量基準で算出した。なお、ナイロン6のガラス転移温度が46～48℃なので、この温度以上で効率的に水分を吸収させることができると考えられたため、湿度調整のための恒温器の設定温度を50℃とした。

## 2.3 近赤外分光測定

含水率調整した試験片について、紫外可視近赤外分光光度計（V670；日本分光株式会社）及びその装置に付属した



図1 ナイロン6の構造式

\*環境技術科

フィルム測定オプションを使用して近赤外吸収スペクトルを測定した。測定波長範囲は1100～2500 nmとし、1450 nm (6900 cm<sup>-1</sup>) 及び1950 nm (5130 cm<sup>-1</sup>) の水 (OH 基) の吸収ピーク強度と110℃乾燥重量法によるサンプルの含水率との相関について検討した。なお、以下に表示される含水率はすべて重量%で示している。

### 3. 結 果

50℃の各飽和塩水溶液および水蒸気による相対湿度と室内にて絶乾状態から吸湿させたナイロン6試験片の含水率を表1, 2に示す。文献によって飽和塩水溶液による平衡状態の相対湿度に差が見られるが、本研究においては、含水率の調整が主目的であるためこれらの差による本質的な影響は無い。複数種の飽和塩水溶液および絶乾状態からの室温吸湿処理による含水率調整の結果、表1, 2に示すような一連の異なる含水率の試験片が得られた。

これらの試験片のうち含水率が最低及び最高のものに近い近赤外分光測定結果をあわせて図2に示す。なお、図中の矢印は水 (OH 基) の吸収帯を示す。ただし、1450 nmの吸収帯は水由来のOH基およびナイロン6由来のNH基の伸縮振動の倍音が重なっていると考えられ、水単独の吸収ピークを分離することは難しい。そこで各含水率における吸収ピーク (1950 nm) が比較的明瞭に観察できる1850～2050 nmの吸収スペクトルを図3に示す。この吸収帯では水の吸収ピークは他の吸収帯と重ならないので、それぞれのスペクトルの吸収ピークの両端を結ぶベースラインをひき、ピークトップとそれから降ろした垂線とベースラインとの交点間の距離からピーク高さを求めた。

図4に1950 nmピークにおける含水率とピーク高さの相関を示す。図4より波長1950 nmのピーク高さはナイロン

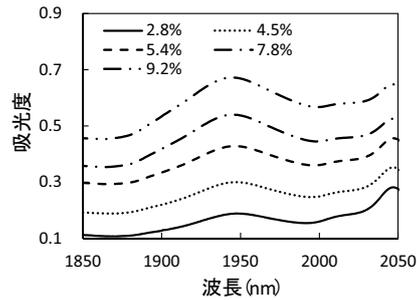


図3 含水ナイロン6の近赤外吸収スペクトル (1850～2050 nm)

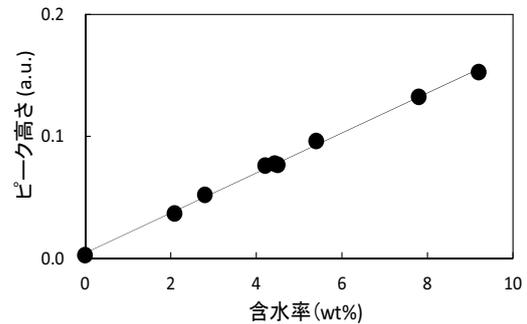


図4 含水ナイロン6の1950 nmのピーク高さと含水率

6に含まれる含水率の増加にともなって、大きくなることがわかった。水の吸収ピーク高さとは含水率は、比例関係にある傾向が見られた。近似直線の式は  $Y = 0.0164X + 0.00045$  であり、相関係数は0.9979であった。

通常、近赤外線スペクトルの分析には微弱な多数ピークの重なりから成る複雑なスペクトルとなるため、二次微分処理したグラフが用いられる<sup>5)</sup>。図3のグラフを二次微分処理したものを図5に示す。この方法では符号が反転するがピーク分離が良くなるとともにベースラインの変動を微分操作によって消去することができるという利点がある。図5のピーク高さと含水率の関係を表したグラフを図6に示す。図6の近似直線の式は  $Y = 3.0 \times 10^{-5}X + 4.0 \times 10^{-5}$  であり、相関係数は0.9625であった。

ナイロン6を完全に乾燥させた試験片の含水率は理論上0.0%であり、本来ならば近赤外吸収スペクトルには存在す

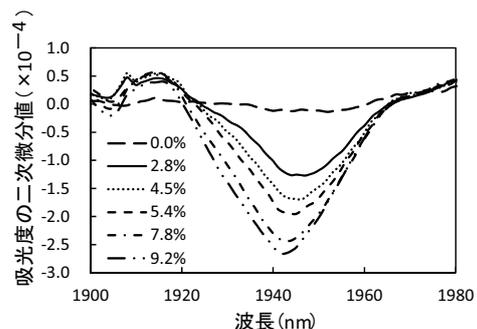


図5 含水ナイロン6の近赤外吸収スペクトルを二次微分処理したグラフ (1900～1980 nm)

表1 50℃飽和塩水溶液の相対湿度とナイロン6の含水率

	NaBr	NaNO <sub>3</sub>	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Water
相対湿度(%) <sup>2)</sup>	44	65	77	92	100
相対湿度(%) <sup>3)</sup>	50.9	69.0	81.2	95.8	100
含水率(wt%)	2.8	4.5	5.4	7.8	9.2

表2 乾燥後1～5日吸湿処理をしたナイロン6の含水率

処理日数	0	1	4	5
含水率(wt%)	0	2.1	4.2	4.4

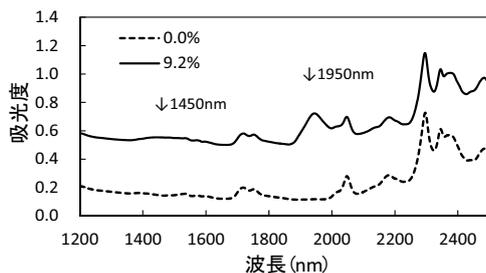


図2 ナイロン6(含水率0.0及び9.2%)の近赤外吸収スペクトル

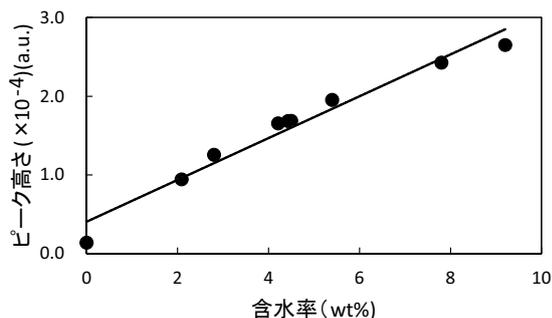


図6 ナイロン6の二次微分処理スペクトルの1950 nmのピーク高さと含水率

るはずのない1950 nmのピーク高さが0より大きいという現象が見られる。この現象に関しては現状では結論付けられておらず、今後の検討課題である。この現象は過去にも繊維に関する研究において報告がされており、原因については2つの可能性が示唆されている<sup>4)</sup>。1つは試験片が乾燥処理によっても完全に乾燥しきれず、一部の水分が試験片内部に残留し、その水分が測定に影響した可能性、そし

て、もう一つは試験片自体の材質に1950 nm付近に未知の吸収信号があり、それが近赤外吸収スペクトルに影響を及ぼしている可能性である。

今回の測定による結果から近赤外線スペクトルの1950 nmにある水の吸収ピーク強度と乾燥法によるナイロン6の重量含水率に相関が見出せ、製造現場における簡単・迅速な含水率管理に適用可能であることがわかった。

## 文 献

- 1) 福田光完, 宮川眞利子. ナイロン6の吸湿性とアミド基濃度との関係. 兵庫教育大学研究紀要 (第3分冊, 自然系教育・生活・健康系教育). 1995, vol. 15, p. 125-135.
- 2) 石川篤幸, 川越誠. ナイロン6の動的粘弾性における時間—水分濃度換算性. 日本機械学会論文集 (A編). 2003, vol. 69, no. 678, p. 86-91.
- 3) JIS A 1475:2004. 建築材料の平衡含水率測定方法. 日本規格協会, p. 10-12.
- 4) 石井大介, 吉村季織, 高柳正夫. 布地に含まれる水の近赤外吸収スペクトルと定量. 分光研究. 2006, vol. 55, no. 6, p. 388-393.
- 5) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住純. 近赤外分光法入門. (株) 講談社サイエンティフィック. 2008, p. 70-72.