

Application News

No. T154

熱分析

FTIR と熱分析による樹脂の分析 —サイレントチェンジャー—

発注者の承認を得ないまま取引先の部品・素材メーカーなどが独断で製品の部材や材料の組成等を変えてしまうことをサイレントチェンジャーといいます。製品事故の原因として最近増えてきています。ここでは、ギアの部材変更に関するサイレントチェンジャーの事例を中心に紹介します。

A. Naganishi

■ モーターの樹脂ギアの測定

図1にギアの形状写真を示します。この2種類のギアは同種の樹脂からできていますが、正常品と不具合品では一定時間使用後に歯面の形状に差が見られました。不具合品は摩擦により歯の頂部がなくなっています。この原因を探るべくFTIRとTG/DTAを用いて分析を行いました。

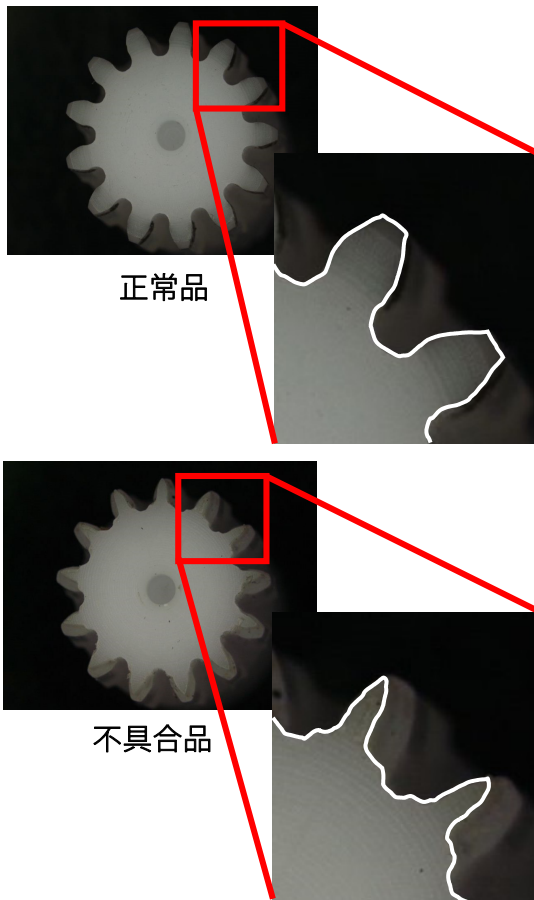


図1 ギアの正常品と不具合品の写真

■ FTIR による分析結果

まず始めに一般的な樹脂の定性手法であるフーリエ変換赤外分光光度計を用いて測定し、それぞれの赤外吸収スペクトルを比較しました。図2にFTIR測定結果を示します。両者とも1100~800 cm⁻¹付近に現れるC-O-C伸縮振動によるきわめて強い吸収から樹脂の種類はポリアセタール (POM) であると推測できますが、正常品と不具合品の赤外スペクトルには顕著な差異は認められませんでした。

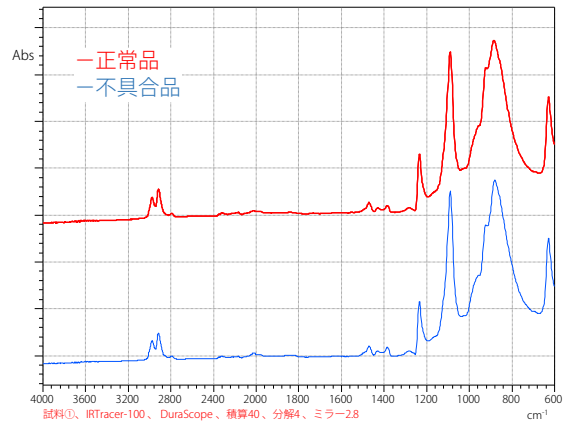


図2 FTIR測定結果

■ TG/DTA 測定による分析結果

次に示差熱・熱重量同時測定装置を用いて測定し、それぞれのTG曲線とDTA曲線を比較しました。図3にTG/DTA測定結果を示します。200℃付近に見られる吸熱ピークは融解に相当します。正常品は172.3℃、不具合品は166.9℃で融解しています。正常品の方が融解温度が高くなっているのは、結晶化度が高いからだと考えられます。また、TG曲線より不具合品の方が高温から分解が開始していることより、正常品より耐熱性に優れていることが分かります。

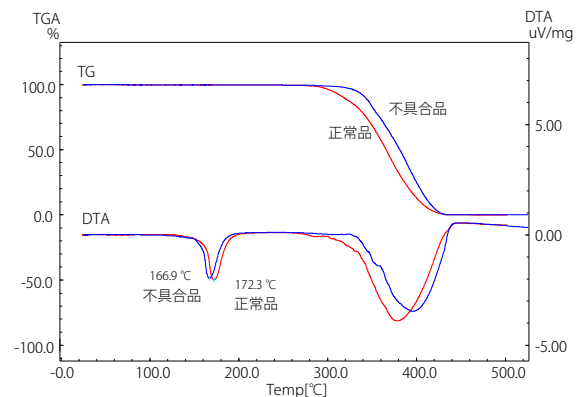
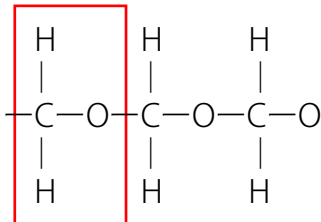


図3 TG/DTA測定結果

■ ポリアセタールの種類

エンジニアリングプラスチックの 1 つであるポリアセタール (POM) には、ホモポリマーとコポリマーの 2 種類が存在します。図 4 にホモポリマーとコポリマーの分子構造を示します。ホモポリマーは、オキシメチレン基 (-CH₂O-) 連鎖のみで主鎖が構成されています。同一分子により形成されているため分子鎖がより密に集合しています。そのため、結晶化度が高くなっています。また、コポリマーは主鎖に (C-C) 結合が介在するため結晶化度はホモポリマーより低くなりますが、一方、長期熱安定性はホモポリマーより優れています。

ホモポリマー



コポリマー

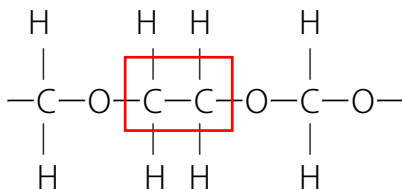


図 4 ホモポリマーとコポリマーの分子構造

■ 結論

樹脂の定性において最も簡単で確実な方法は IR スペクトルによる手法です。POM であるという定性は 1100~800 cm⁻¹ 付近に現れる C-O-C 伸縮振動によるきわめて強い吸収から容易に行うことができます。ただし、ホモポリマーとコポリマーの識別は困難です¹⁾。そこで、ホモポリマーとコポリマーの識別に有効な手法として融点の確認があります。DSC あるいは DTA によって明確な融点の差を測定することが可能です。ここでは、FTIR を用いて樹脂の定性を行い、TG-DTA を用いて POM の種類を識別することにより、正常品は POM ホモポリマータイプ、不具合品は POM コポリマータイプであることが判明しました。そこで、結論としてモータの樹脂ギアの不具合は、機械的強度に劣るコポリマーに材料が変更されていたために起こった事象であることが分かりました。

■ 結晶性 PET と非晶性 PET

結晶性の異なるポリエチレンテレフタレート (PET) をフーリエ変換赤外分光光度計を用いて測定しました。PET の IR スペクトルには結晶バンドと非晶バンドがあり結晶化度の測定に利用されています。これらのバンドは-OCH₂CH₂O-のトランス、ゴーシュの配座に起因するとされています²⁾。それぞれの赤外吸収スペクトル (図 5) を比較すると 1400~1300 cm⁻¹、1100~800 cm⁻¹ に違いが見られますが、微小な差となっています。次に示差走査熱量計を用いて測定し、それぞれの DSC 曲線 (図 6) を比較しました。結晶性 PET は、250.3℃に融解が見られ、非晶性 PET は、79.1℃にガラス転移、159.6℃に結晶化、249.5℃に融解が見られました。成形条件や熱履歴に大きく依存する結晶性の違いを識別するために DSC は有効であることがわかりました。

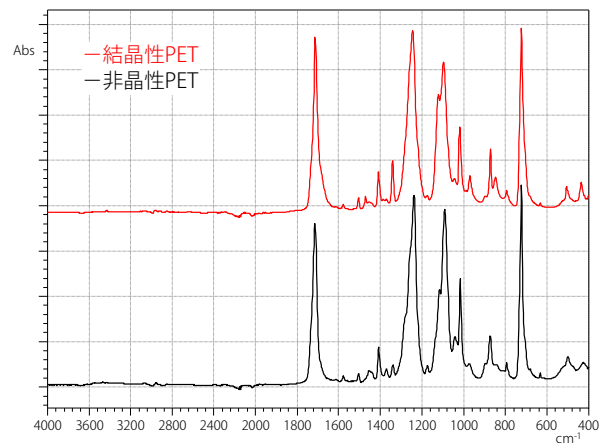


図 5 FTIR 測定結果

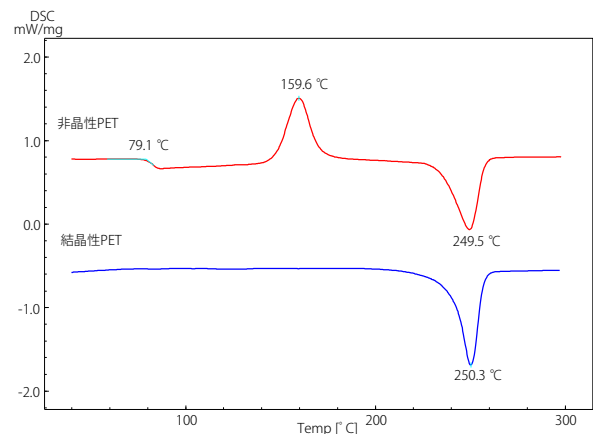


図 6 DSC 測定結果

参考文献

- 1) 高分子分析ハンドブック P481-482
- 2) 高分子分析ハンドブック P903