

KSK-GH22-2-3

平成22年度 製造業の基盤的技術の拡充強化に関する
研究等補助事業

計測技術高度化に関する研究

—工業用有機材料試験技術の高度化に関する研究—

平成 23 年 3 月

財団法人 機械振興協会 技術研究所



この事業は、競輪の補助金を受けて実施したものです。

<http://ringring-keirin.jp>



計測技術高度化に関する研究

— 目 次 —

工業用有機材料試験技術の高度化に関する研究	川口聖司, 天田勝正	1
1. はじめに		1
2. 工業用有機材料に対する機械応力と有機溶剤の影響		2
2.1 研究の背景		2
2.2 実 験		2
2.2.1 疲労試験法		2
2.2.2 疲労試験片		3
2.2.3 ポリカーボネート		3
2.2.4 溶剤劣化法		3
2.3 結果・考察		4
2.3.1 疲労試験		4
2.3.2 破面観察		4
2.3.3 試験片の溶剤劣化		6
2.3.4 劣化試験片の疲労試験		6
2.3.5 劣化試験片の破面観察		8
2.4 第 2 章のまとめ		8
3. 分光学的手法を用いた工業用有機材料の非破壊・非接触的評価		9
3.1 研究の背景		9
3.2 理 論		9
3.2.1 赤外／近赤外分光法		9
3.2.2 反射法と Kramers-Kronig 変換		10
3.2.3 多変量解析		11
3.2.4 PC 樹脂への応力負荷		11
3.2.5 実験の戦略		12
3.2.5.1 PC 樹脂に対する機械応力の非接触・非破壊的評価		12
3.2.5.2 厚みのある PC 樹脂の透過測定		12
3.3 実 験		12
3.3.1 試 料		12
3.3.2 PC 樹脂板への機械応力負荷		12
3.3.3 赤外分光分析		13
3.3.4 近赤外分光分析		13
3.4 結果・考察 (PC 樹脂に対する機械応力の非接触・非破壊的評価)		14
3.4.1 ロックウェル硬度計による圧痕		14
3.4.2 赤外反射スペクトル		14
3.4.3 k-スペクトル		15
3.4.4 n-スペクトル		16

3.4.5 主成分分析 (PCA)	16
3.4.6 PC 樹脂板への機械応力の影響	18
3.5 結果・考察 (厚みのある PC 樹脂の透過測定)	18
3.5.1 劣化試験片の白色部の材質状態	18
3.5.2 近赤外吸収スペクトル	19
3.6 第 3 章のまとめ	20
4. 成果の普及活動	20
5. おわりに	20
謝 辞	20
参考文献	20

工業用有機材料試験技術の高度化に関する研究

川口 聖司*1 天田 勝正*2

A research project on improvement of testing technique of industrial organic materials

Satoshi KAWAGUCHI & Katsumasa AMADA

1. はじめに

プラスチックの起源となるセルロイドが 1870 年頃¹⁾に開発されて以来、プラスチック等の有機材料はさまざまな工業製品に用いられ、人類の生活を魅力あるものにしてきた。そして近年では工業製品における金属材料や無機材料でできた部品の代替として使用されてきており、有機材料の重要性が増している。

しかし、有機材料はエネルギー的要因(光、熱、機械的ストレス等)と環境的要因(酸、アルカリ、有機溶剤等)が複合的に作用することにより、想定外の劣化・破損を受けることがあるため^{2) 3)}、部品や製品の安全性・信頼性に向けた有機材料の評価法の確立が強く求められている(図1)。

また、一般的に材料の試験法および分析法は、試験対象を損壊させる必要があるため^{4) 5)}、製品実装中の部品や文化財等の希少試料など、直接損壊できない試験対象に対する、簡便かつ非破壊・非接触的な評価法の確立が強く求められている。

これらの背景を踏まえ、本研究では工業用有機材料に対するエネルギー的要因と環境的要因の複合的効果の評価、および工業用有機材料の非破壊・非接触的な評価法の検討に取り組むことにより、工業用有機材料に対する試験技術をより高度にすることを目的とする。具体的には工業用有機材料としてポリカーボネート(PC)樹脂を使用し、①有機溶剤に暴露した PC 樹脂試験片の疲労試験による、PC 樹脂に対する機械応力と有機溶剤の影

響の評価、および ②分光学的手法による、PC 樹脂に対する機械応力および有機溶剤の影響について非破壊・非接触の評価、を行った。

これらの実験で得られる知見は部品設計等への活用や、工業製品の安全性・信頼性への貢献ができるものと考えている。

本報告書の構成は以下の通りである。2 章では有機材料の溶剤劣化や材料疲労試験に関する手法について、および PC 樹脂の疲労試験結果および破断面における特徴について述べる。3 章では赤外分光分析の原理、および PC 樹脂における機械応力の影響を非破壊・非接触の手法で評価した結果、近赤外分光による厚みのある PC 樹脂の透過測定について述べる。

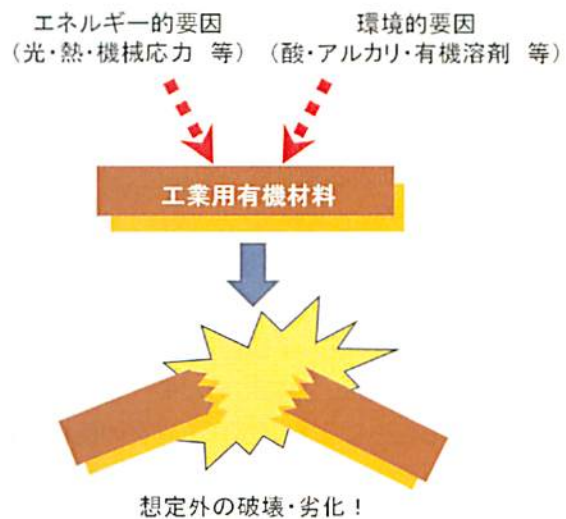


図1 工業用有機材料とエネルギー的および環境的要因

*1 計量技術部 材料試験分析課

*2 計量技術部

2. 工業用有機材料に対する機械 応力と有機溶剤の影響

2.1 研究の背景

エンジニアリングプラスチックである PC 樹脂などは軽量で比較的強度が高いことから歯車など繰り返し荷重を受ける部品に広く使用されている。しかし、有機材料は金属材料と比べ使用環境の影響を受けやすく、思わぬトラブルを起こすことがある。

当所でも近年、有機材料の損傷解析について相談を受けることが増えている。しかし、有機材料は種類が多いうえ、損傷解析に関する資料が金属材料等に比べ充実していないため、十分な解析を行うことが困難であるケースが少なくない。

本章ではこのような現状を踏まえ、PC 樹脂について有機溶剤による劣化試料と劣化していない試料について疲労試験を行い、その疲労特性や破断面形態を調べた。そして今後もデータを蓄積して損傷原因解析に役立てたいと考えている。

2.2 実験

2.2.1 疲労試験法⁶⁾ 工業用有機材料の JIS 規格では機械強度試験方法として、引張試験、曲げ試験、衝撃試験、疲れ試験、クリープ試験などが定められている。疲労試験については JIS K 7118「硬質プラスチック材料の疲れ試験方法通則」に繰り返し荷重の種類ごとに引張圧縮、回転曲げ、平面曲げ、ねじりの各種試験が規格化されている。さらに平面曲げ疲労試験については JIS K 7119「硬質プラスチック平板の平面曲げ疲れ試験方法」が規格化されている。

プラスチック平板の平面曲げ疲労試験方法について JIS 規格では、平板に曲げモーメントを繰り返し与えることによりプラスチックの疲れ性質を測定する試験と定義している。この試験方法には試験片に均一曲げを与える方法と均一応力を与える方法がある。均一曲げを与える試験法は中央部がくびれた試験片の両端を固定し、試験片の中央を動作させ試験片に曲げ荷重を与える方法である。均一応力を与える方法はくさび形試験片の幅広側を固定し、反対側の幅の狭い方をベアリング

などで角度が自由になる状態で固定し、そこを動作させ荷重を与える方法であり、片持ち梁の先端に荷重を負荷するのと同様である。

本章の試験には JIS 規格に準拠した(株)東洋精機製作所製 繰り返し振動疲労試験機 B50 型を用いた。この装置は、偏心させた錘を回転させることにより試験片に繰り返し荷重を与え、試験片の板厚により応力値が定まるようになっている。また、この装置には試料への荷重の負荷方法により試料取付けアタッチメントが複数用意されており、この試験では試験片に均一応力を生じさせることができる片持ち曲げ疲労試験アタッチメントを用いた。図 2.1 に疲労試験装置の全景、図 2.2 にアタッチメント、表 2.1 に疲労試験機の仕様を示す。



図 2.1 疲労試験装置

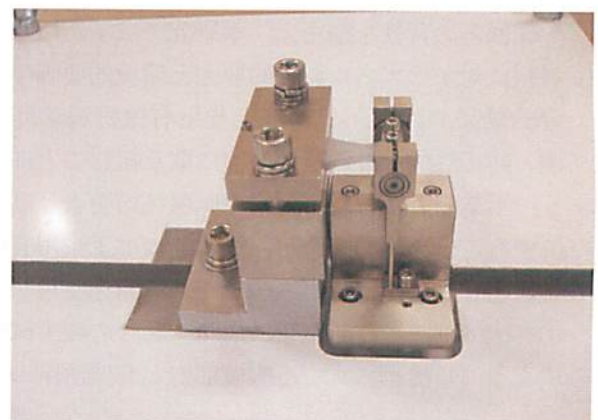


図 2.2 試料片取付けアタッチメント

表 2.1 疲労試験機の仕様

最大荷重	±50 kgf (両振り試験時)
回転数	1,800 rpm
振動数	30 Hz
最大振幅	±8 mm
荷重設定方法	錘の偏心量で設定
自動停止条件	破断または最大振幅(8mm)を超えた場合

2.2.2 疲労試験片 JIS 規格ではプラスチック平板の平面曲げ疲れ試験において均一応力を生じさせる場合の試験片形状として、JIS K 7119 にⅢ号試験片としてくさび形の形状が規定されている(図 2.3)。しかし、この規格には各部の具体的な寸法値は定められておらず、試験片の幅 b に対する長さ l の比率が 1.5~3.0 と決められているだけである。ASTM 規格では ASTM D671 に均一応力を与えるくさび形試験片として TYPE I と TYPE II が寸法値も含めて規格化されている。ただし、ASTM も板厚については規定がない。なお、この疲労試験で使用するアタッチメントは TYPE I に準拠しており、試験は図 2.4 に示す TYPE I の試験片を用い板厚は 5 mm として試験を行った。

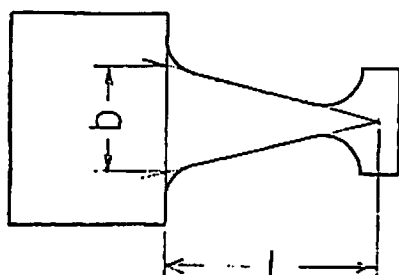


図 2.3 JIS Ⅲ号試験片

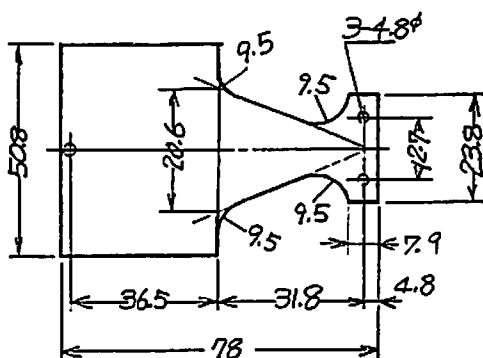


図 2.4 ASTM TYPE I 試験片

2.2.3 ポリカーボネート⁷⁾ ポリカーボネート(PC)は分子構造の中に炭酸エステル構造を有するポリマーの総称である。脂肪族系、芳香族系と種類があるが、工業的に利用されているのは芳香族系PCである。一般的なPCである、ビスフェノールAタイプのPC例を図 2.5 に示す。

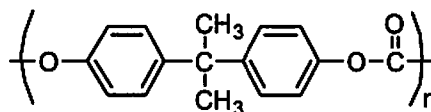


図 2.5 ビスフェノールA型PC

PC 樹脂の主な使用用途としては、①各種電子製品のハウジング、②光学分野(例:CD・CD-ROM・DVDにおけるディスク等)、③自動車分野(例:照明部品、ドアハンドル、タイヤホイールカバー)、④シート・フィルム分野、⑤医療分野、⑥保安分野(例:ヘルメット、防塵眼鏡)、⑦雑貨分野(例:旅行カバン)等があげられる。

PC 樹脂は非結晶性樹脂であるために有機溶剤等による溶剤クラック(ESC)を受けやすいことは工業的に重要な特徴である。一般的なPCの物性を表 2.2 に示す。なお、本章の試験で用いたPCはテイジン社製のパンライト L1250L(ペレット)で射出成型後ひずみ取り熱処理を行い、疲労試験片とした。

表 2.2 PC の一般的物性⁷⁾

曲げ弾性率	$2.3 \times 10^4 \text{ kgf/cm}^2$
吸水率	0.15 % (24h)
線膨張率	$6 \sim 7 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$

2.2.4 溶剤劣化法 本章で試験する試料片の劣化法は、有機溶剤のアセトン雰囲気中に試験片を吊り下げる暴露方式とした。具体的には広口瓶(1,000 ml)にアセトン 150 ml を注入し、針金に試験片を最大 3 枚吊り下げ、瓶の口をアルミホイールで覆い固定した(図 2.6)。暴露時間は 5 h、10 h、15 h、96 h とし、暴露した試験片を瓶から取り出して一定時間後に重量と板厚を測定し試験を行った。これは瓶から取り出した直後では重量および板厚が減少するためである。なお、暴露していない試験片を未劣化試験片、暴露した試験片を劣化試験片と記述する。



図 2.6 試験片の暴露

2.3 結果・考察

2.3.1 疲労試験 未劣化試験片は、応力を 1 kgf/mm^2 から 1 kgf/mm^2 間隔で 5 kgf/mm^2 まで 3 回ずつ実験を行った。最大応力を 5 kgf/mm^2 にしたのは、この応力で 3 回の試験とも試験片の破断箇所が固定端部と一致し固定部の影響が疑われたからである。図 2.7 に 5 kgf/mm^2 の応力で固定部から破断した未劣化試験片およびくさび形部で破断した 3 kgf/mm^2 の未劣化試験片を示す。なお、 2 kgf/mm^2 から 4 kgf/mm^2 の応力では固定部での破断はなかった。

図 2.8 に S-N 線図を示す。この結果より未劣化試験片は破断回数に大きなばらつきはなく、 2 kgf/mm^2 および 4 kgf/mm^2 の破断回数はそれぞれ 10 万回および 100 万回程度であった。

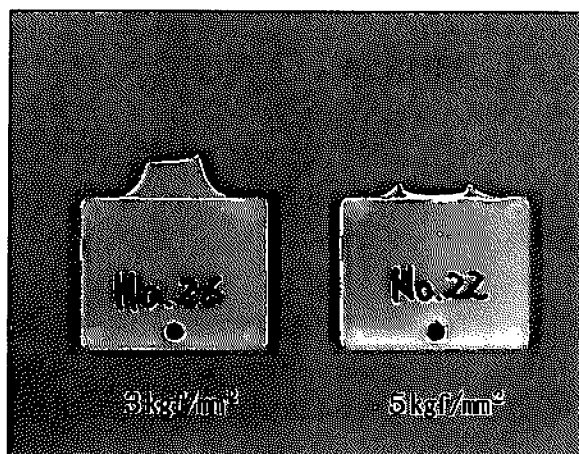


図 2.7 未劣化試験片の破断部

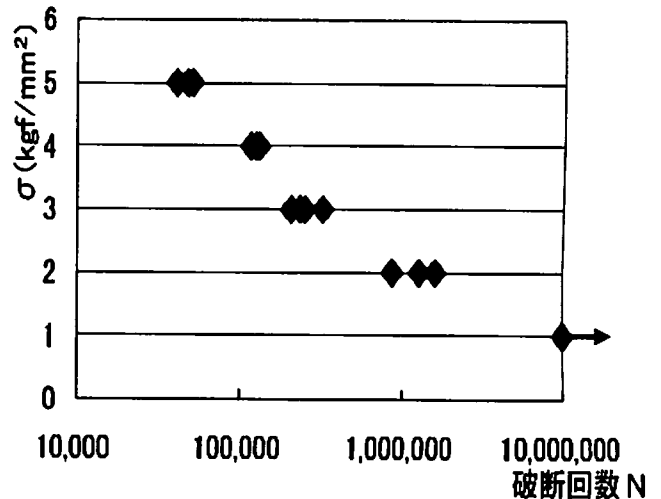


図 2.8 S-N 線図

2.3.2 破面観察 図 2.9 は応力が 2 kgf/mm^2 でのマクロ破面であるが、損傷は左下側のコーナーから発生しており、広範囲が平坦な破面となっている。図 2.10 は起点部近傍を走査電子顕微鏡 (SEM) により 100 倍 (報告書上では 2/3 程度に縮小されている) で撮影した写真であるが、コーナー付近を中心とした間隔の広いストライエーションが認められた。この未劣化試験片は 120 万回を超える破断回数であったが、間隔の広いストライエーションの間には高倍率観察でもストライエーションは認められなかった。なお、SEM 写真を撮影した破面はマクロ破面の相手側でありマクロ破面とは左右対称の位置関係である。

図 2.11 は 3 kgf/mm^2 のマクロ破面で平坦な破面は狭くなり、SEM 写真のストライエーション間隔は広がっている (図 2.12)。

図 2.13 は 4 kgf/mm^2 のマクロ破面で平坦な破面はさらに狭く鏡面の破面となっており、起点部近傍の SEM 写真にはストライエーションは認められなかった (図 2.14)。

PC 樹脂の未劣化試験片の破面は、応力が增大するほど平坦部は狭くなり、ストライエーション間隔は広がる。しかし、 4 kgf/mm^2 ではストライエーションは認められず鏡面破面が観察された。応力の増加により破断様式が変化したと推察される。

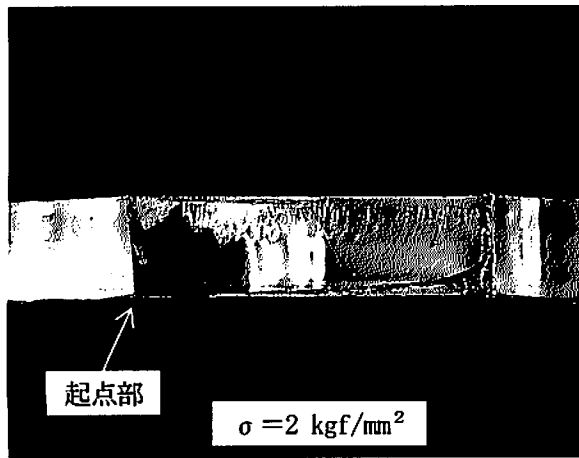


図 2.9 未劣化試験片のマクロ破面

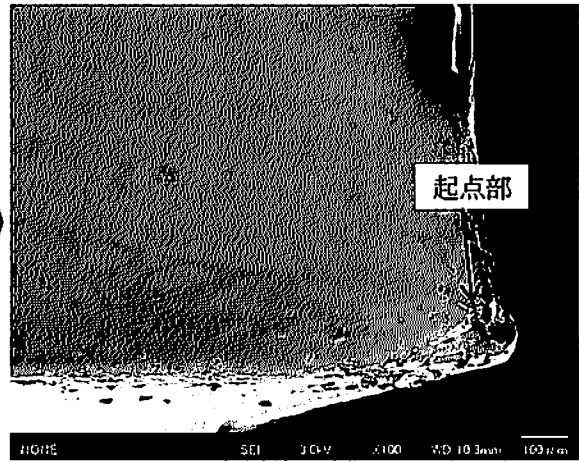


図 2.10 起点部近傍

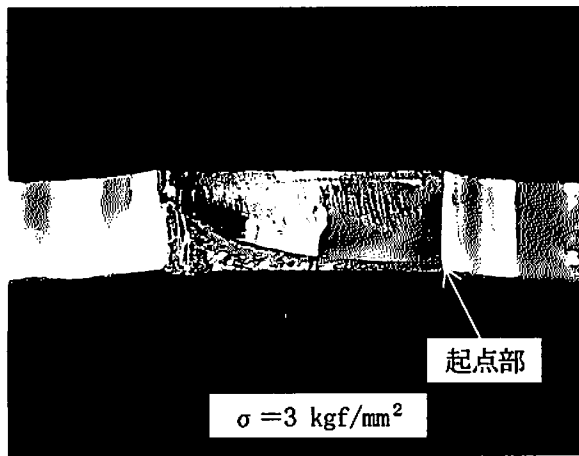


図 2.11 未劣化試験片のマクロ破断

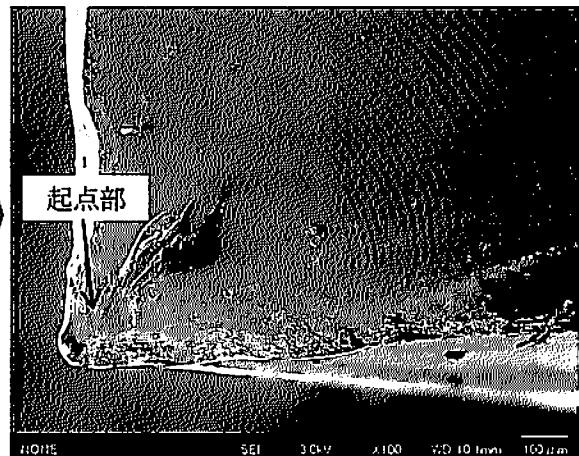


図 2.12 起点部近傍

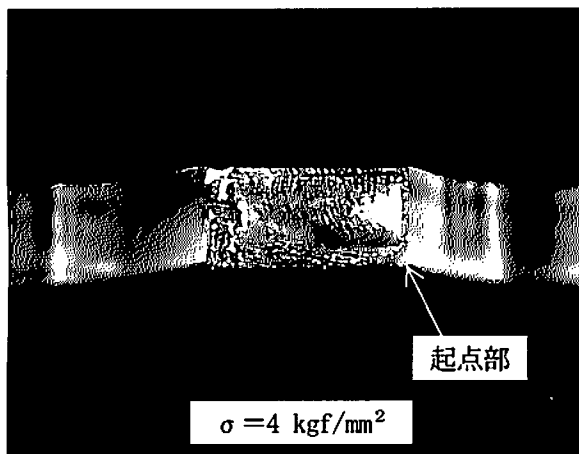


図 2.13 未劣化試験片のマクロ破断

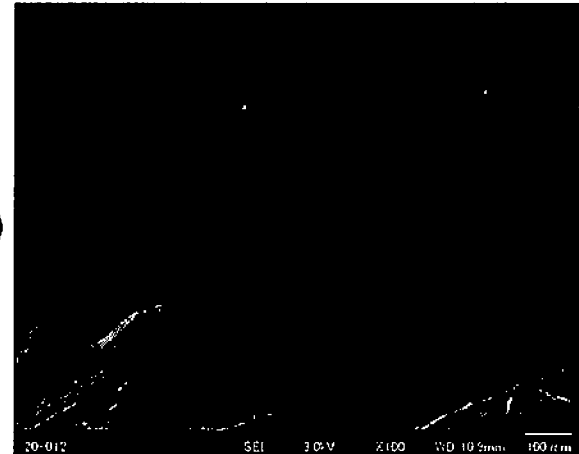


図 2.14 起点部近傍

2.3.3 試験片の溶剤劣化 図2.15に未劣化試験片と5 h, 10 h, 15 h, 96 h 暴露した劣化試験片, 図2.16, 図2.17 に劣化試験片の重量と板厚を示す。これより時間の経過に伴い, PC 樹脂が膨潤し白色になり重量, 板厚ともに増加したことが分かる。なお, 96 h 暴露した劣化試験片では重量で13 %程度, くさび部の厚さで30 %程度増加した。

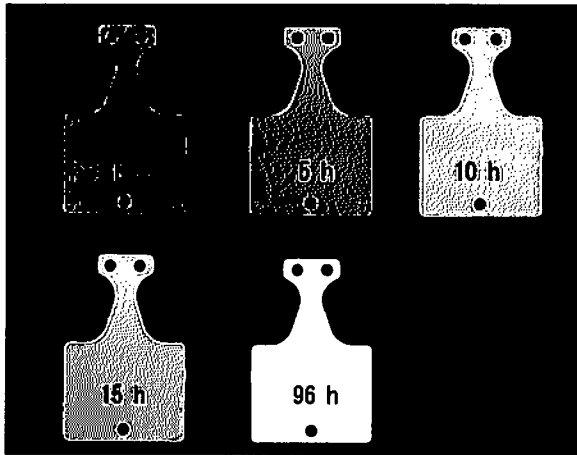


図2.15 疲労試験片

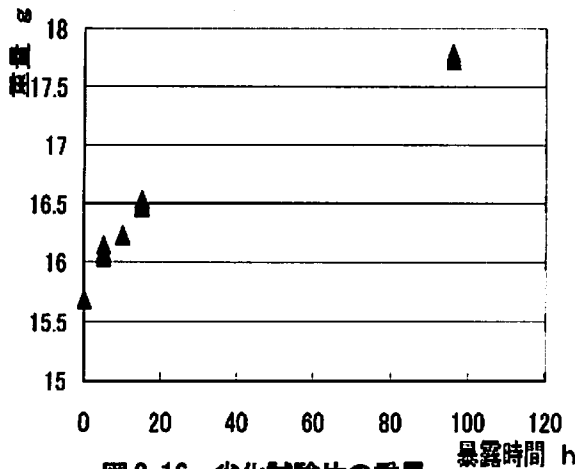


図2.16 劣化試験片の重量

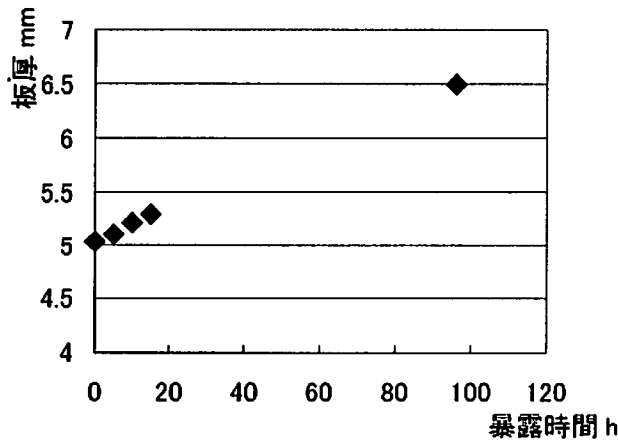


図2.17 劣化試験片の板厚

2.3.4 劣化試験片の疲労試験 劣化試験片の疲労試験は, 未劣化試験片で2 kgf/mm²になる負荷を与えて試験を行った。この試験の劣化試験片は膨潤したことで未劣化試験片の2 kgf/mm²と同じ応力を生じさせるためには膨潤部の物性を考慮しなければならないが, その把握が難しいため劣化していない試験片と同一荷重で試験を行った。

図2.18 に暴露時間が5 h, 10 h, 15 h, 96 h の劣化試験片の暴露時間と破断回数の結果を示す。なお, この疲労試験は暴露時間ごとに3回ずつ行ったが, 5 h はばらつきが大きいため, また, 15 h は破断せずに振幅が大きくなり試験機が停止したために4回行った。

劣化試験片の疲労試験では暴露時間が5 h の劣化試験片ほど破断回数のばらつきが大きく, 15 h ではばらつきが少なかった。5 h の劣化試験片での破断回数のばらつきは未劣化試験片の1/50~1/3程度となった。

暴露時間が96 h の劣化試験では試験片は破断せず振幅が大きくなり装置が自動停止した。

15 h の劣化試験片はばらつきは小さいが4回の試験で2回は破断せずに振幅が大きくなり, 試験機が停止した。

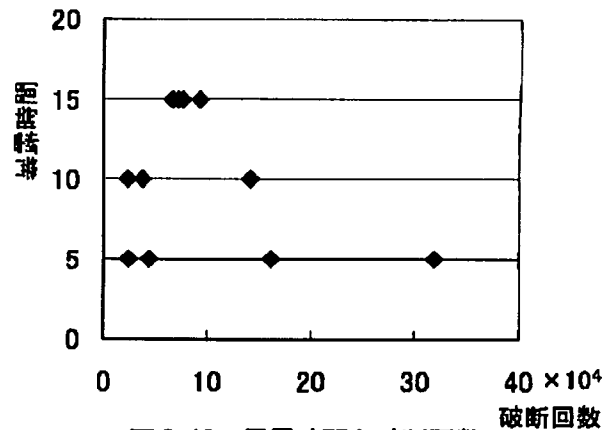


図2.18 暴露時間と破断回数

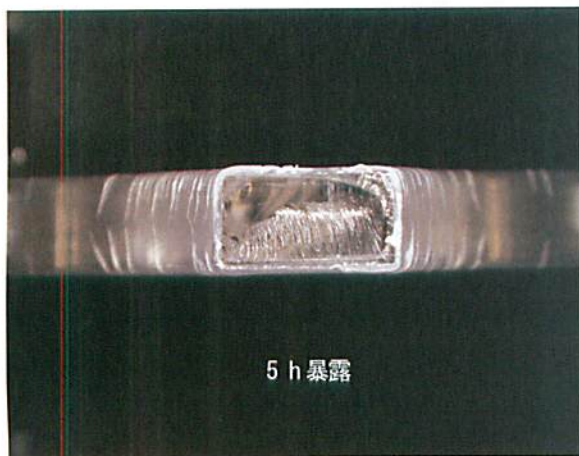


図 2.19 劣化試験片のマクロ破面

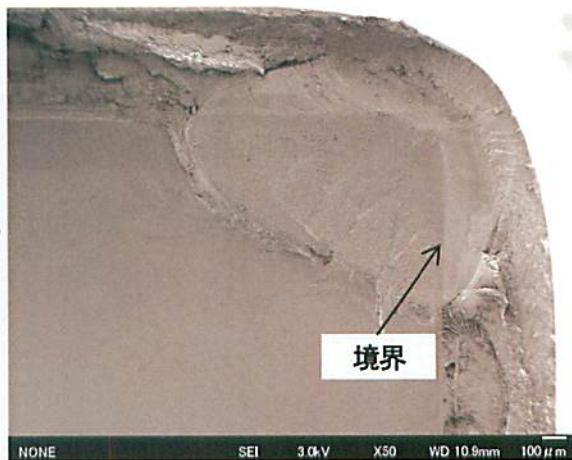


図 2.20 起点部近傍



図 2.21 劣化試験片のマクロ破面

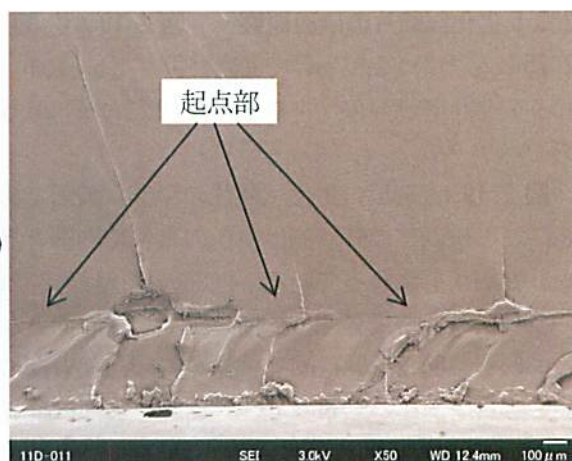


図 2.22 起点部近傍



図 2.23 劣化試験片のマクロ破面

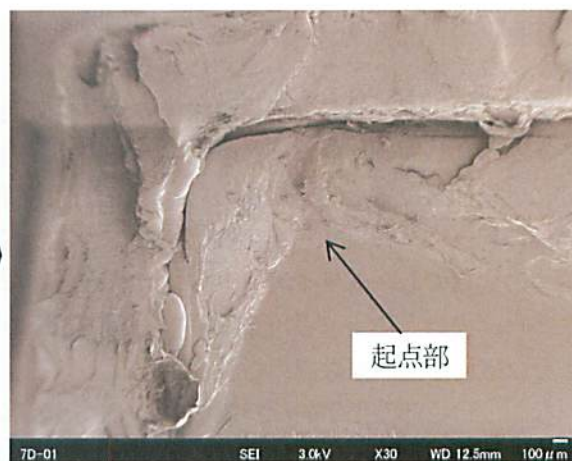


図 2.24 起点部近傍

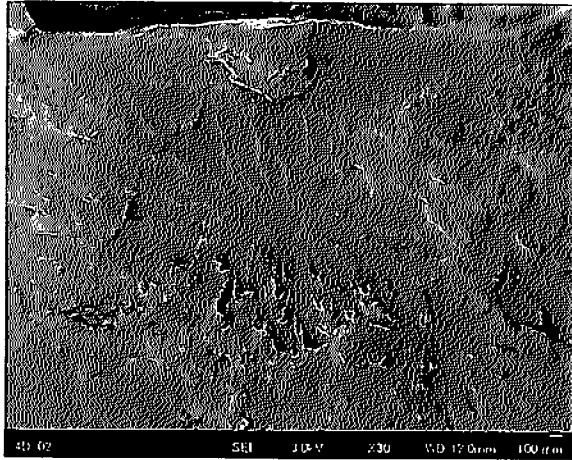


図 2.25 15h 劣化試験片の破面

2.3.5 劣化試験片の破面観察 図 2.19 から図 2.25 に応力が 2 kgf/mm^2 で暴露時間が 5 h, 10 h, 15 h の劣化試験片のマクロ破面と代表的な SEM 写真を示す。

図 2.19 は 5 h の劣化試験片のマクロ破面である。この破断部の外周側は白色の帯状で内部と異なり 2 層状態になっている。内部の損傷は一箇所のコーナーから広範囲に伝播した平坦な破面となっている。図 2.20 は同じ試験片の起点部近傍の SEM 写真であるが、暴露した外周側と内部の境界が明瞭である。また、コーナー付近を中心としたストライエーションが認められた。

図 2.21, 図 2.22 は同じ 5 h 暴露の別の劣化試験片のマクロ破面と SEM 写真であるが、この破面は内部の透明な部分の複数の箇所に損傷の起点があり、ラチェットマークも認められる。

図 2.23 は 15 h 暴露の劣化試験片のマクロ破面であるが、外周側の暴露部が厚くなっており、内部には鏡面になった破面が認められた。なお、鏡面部の起点付近の SEM 写真(図 2.24)や、さらに高倍率の観察でもストライエーションは認められなかった。また、15 h の劣化試験片には図 2.25 のような破面形態が複数認められた。

なお、白色部の化学的な特徴については第 3 章で後述する。

2.4 第 2 章のまとめ

本章で検討された内容は以下の通りである。

- (1) 未劣化試験片の起点部近傍の破面形態は、応力が 2 kgf/mm^2 および 3 kgf/mm^2 ではストライエーションであるが、破断 4 kgf/mm^2 では鏡面になった。これは破断様式が疲労破壊から脆性破壊へ変化したことが原因であると考えられる。
- (2) 劣化試験片は外周側の白色と内部の 2 層状態で、その境界が明らかにわかる。
- (3) 未劣化試験片の損傷の起点は一箇所のコーナーであるが、劣化試験片は、内部の複数の箇所から損傷することがある。この起点部の増加は、劣化試験片の白色部と内部の境界面の形状などが関与したと考えられる。
- (4) 5 h 暴露した劣化試験片の破断回数は、損傷の起点が複数ある方が少ない。このことから破断回数のばらつきは起点の数が関与していると考えられる。
- (5) 15 h の暴露の劣化試験片は破断回数のばらつきが小さく破断回数の推定が可能であると推察される。
- (6) 劣化試験では、暴露時間が 15 h で破断する試験片としない試験片があり、96 h では破断しないで振幅が大きくなった。劣化時間の増加に伴って破断しなくなった要因は、曲げに対する有効板厚の減少や弾性率の低下が推察される。

この章では工業用有機材料である PC 樹脂の未劣化品と有機溶剤で暴露した劣化品について疲労試験を行い、わずかではあるがこの材料の損傷に関するデータを得ることができた。

これからさらにデータを蓄積することで有機材料の損傷解析を可能としたい。

3. 分光学的手法を用いた工業用有機材料の非破壊・非接触的評価

3.1 研究の背景

一般に多くの材料物理特性試験は、試験対象物を損壊・破壊させる手法である。そして試験後の試験対象物を元の形状・強度・特性に戻すことは困難、もしくは不可能（不可逆的）である。前章に示した疲労試験はそのような不可逆的破壊試験法の一つである。また、多くの化学分析法でも同様の状況であり、有機材料分析に用いられる主な分析法（例：核磁気共鳴法（NMR）、熱分析（TG、DSC、DTA等）、各種クロマト法（GC、LC、SEC））の場合も分析対象物を分析可能な状態にするための不可逆的な前処理等（例：粉碎、溶解）を必要とする^{4) 5)}。この試験・分析法の不可逆性は、下記のような品質管理上の問題を引き起こす。

- ・ 部品（＝試験・分析対象物）の破損原因調査に際して、すでに破損している部品ではなく、同ロット部品を試験・分析するしかない場合がある。これは真の意味での破損原因調査とならない場合がある。
- ・ ある破壊的試験・分析を行った部品を、別の手法で試験・分析できない場合がある。
- ・ 部品の状態が破壊的試験・分析により変化するため、証拠保存が困難になる。
- ・ 製品から取り出した部品を試験・分析後に元の製品に戻すことができない場合がある。
- ・ 希少部品、文化財等に適用困難である。

以上の問題点より、試験・分析対象物をなるべく簡便で非破壊・非接触的に評価することは、極めて理想的であり、強く望まれている。また、製品実装中の部品を非破壊・非接触的に評価可能であるならば、それは部品の余寿命予測にもつながると考えられ、工業的に非常に有益といえる。

以上を踏まえ、本章では非破壊・非接触的な手法として赤外／近赤外分光法を利用し、PC樹脂（図2.5）に対する機械応力（エネルギー的要因）および有機溶剤（環境的要因）の影響について評価を行った。

3.2 理論

3.2.1 赤外／近赤外分光法^{8) 9)} 赤外光は可視光より長波長（約 0.8 μm～1 mm）の電磁波である。さらにこの電磁波は波長領域で細かく分類され、それぞれ近赤外（0.8～2.5 μm）、中赤外（2.5～25 μm）、遠赤外（25 μm～1 mm）と呼ぶ。そして中赤外光領域および近赤外領域を使用した分光法がそれぞれ赤外分光法および近赤外分光法である。なお、赤外光の表記として波長、周波数、エネルギー等があるが、本報告書では式(3.1)で定義される波数 $\tilde{\nu}$ (wavenumber: cm⁻¹)で統一する。

	50000	25000	12500	4000	400	10	cm ⁻¹ (波数)
真空紫外	紫外	可視	近赤外	中赤外	遠赤外		
	200	400	800	2500	25000	1000000	nm (波長)
				2.5 μm	25 μm	1 mm	
	600	300	150	48	4.8	0.12	kJ/mol (エネルギー)

図 3.1 電磁波の分類⁹⁾

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (3.1)$$

約 10,000 から 100 cm⁻¹ の赤外光は有機物分子により吸収され、分子振動のエネルギーに変換される。分子振動は原子の相対質量、化学結合の力の定数および原子の幾何学的配置に依存するため、有機物分子により吸収された赤外光には有機物の化学構造等の情報が含まれている。非直線状の三原子分子である水分子の例¹⁰⁾を図3.2に記す。

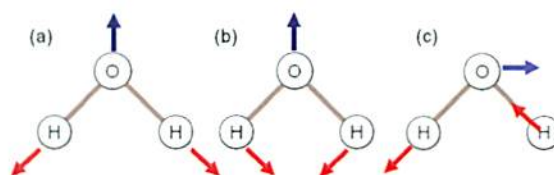


図 3.2 水分子(H₂O)の分子振動¹⁰⁾ (a) 対象伸縮振動 3652 cm⁻¹, (b) 変角振動 1596 cm⁻¹, (c) 逆対象伸縮振動 3756 cm⁻¹

水分子は中赤外光により量子化された3種の基準振動（伸縮振動：原子の結合長が変化、変角振動：結合角が変化）で振動する。一方、近赤外光で観測される吸収は中赤外領域における基準振

動の倍音や結合音によるものである。

赤外分光における主な手法を図3.3に示す。物質に光を照射した際の透過光を分析する手法が透過法である。物質からの反射光を分析する手法が反射法である。また、ATR (attenuated total reflection) 法は屈折率の高いプリズムに試料を接触させる手法であり、プリズムの中から照射した赤外光が試料とプリズムの界面において反射する現象を利用した手法である。

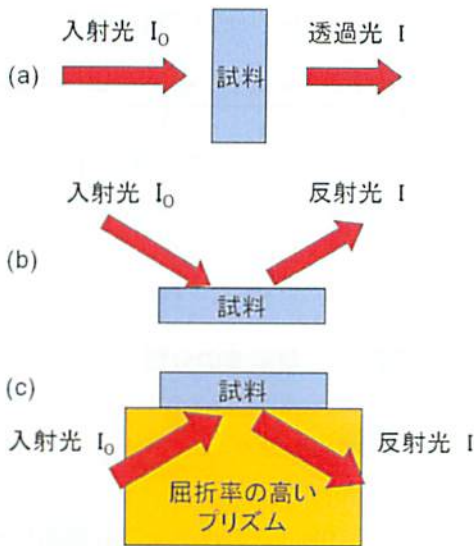


図3.3 (a)透過法, (b)反射法, (c)ATR法
(I , I_0 は強度)

透過光および反射光は、入射光の一部の波数の光が吸収されている。赤外/近赤外分光におけるスペクトルは、物質に赤外光を照射した際の波数と吸収の度合い(吸収率%T・反射率%R・吸光度Abs)を示したものである(図3.4)。%T、%RとAbsは式(3.2)～(3.5)で示される。

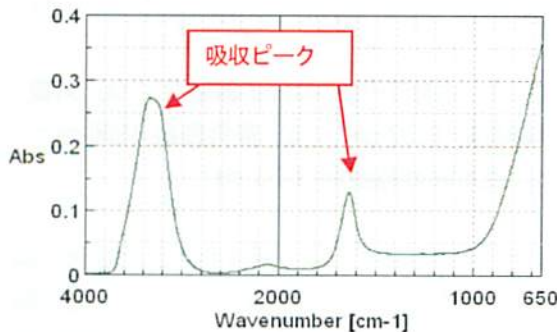


図3.4 水分子の赤外スペクトル(ATR法)

《透過》

$$T = \frac{I}{I_0}, (\%T = T \times 100) \quad (3.2)$$

$$Abs = -\log(T) \quad (3.3)$$

《反射・ATR》

$$R = \frac{I}{I_0}, (\%R = R \times 100) \quad (3.4)$$

$$Abs = -\log(R) \quad (3.5)$$

一般に赤外分光法(中赤外を使用)と近赤外分光法を比較し、赤外分光法は吸収ピークが強く観測され、複雑な化学構造の決定等に優れている。逆に近赤外光は中赤外に比べて有機物に対する透過性が高いため、厚みのある有機材料等の透過測定が可能である¹¹⁾。中赤外光および近赤外光は、電子線・紫外光・X線等とは異なり、有機物を損壊・変性させるエネルギーはなく、分析対象物を温和に分析可能である。

3.2.2 反射法とKramers-Kronig変換¹²⁾ 物質の屈折率は、物質による吸収の無い波長領域では、光の波長は短くなるにつれて徐々に増加していく(正常分散)。しかし、光が物質によって吸収を受ける時、屈折率は吸収波長を中心に急激に変化する(異常分散)。物質が光を吸収する時、その波長での屈折率 n^* は複素数の形式で表される(式(2.6))。

$$n^* = n - ik \quad (3.6)$$

そして複素屈折率をもつ物質に、空気から垂直入射したときの反射率 R は式(2.7)で表される。

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (3.7)$$

式(2.6)より k は物質の光吸収に関係した値であるので、反射率 R は各波数における屈折率 n と物質の光吸収 k の関数であることを示す。これは赤外反射スペクトルには、①化学情報(物質の化学構造に起因する赤外吸収)と②物理情報(屈折率)の両方が含まれていることを示唆している。

Kramers-Kronig (K-K) 変換は、反射スペクトル(R) より、 n^* の実数部に対応した n -スペクトルと虚数部に対応した k -スペクトルを得る手法である。PC 樹脂の例を図 3.5 に示す。

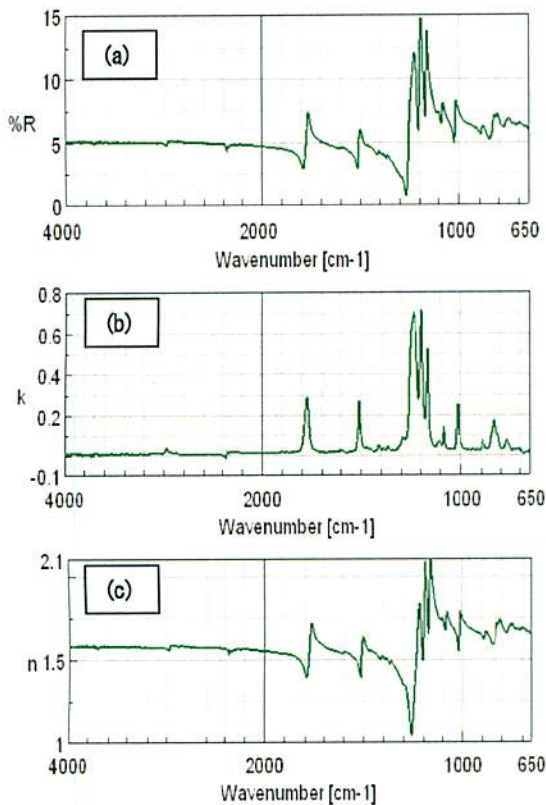


図 3.5 K-K 変換の例 (PC 樹脂) (a) 反射スペクトル, (b) k -スペクトル, (c) n -スペクトル

3.2.3 多変量解析¹³⁾ 世の中に存在するモノは多くの変量 (= 特徴) で表現されている。例えば“人間”の場合，“人間”を表現する変量として、身長・体重・性別・血液型・視力・血圧さらには血液成分など、数多くの変量が挙げられる。多変量解析は、1つの変量だけではなく、多くの変量を総合的に取り扱い、変量の関連性などの情報を導き出す解析手法である。分析化学等で用いられる多変量解析法の例を表 3.1 に示す。

赤外吸収スペクトルの場合、1つのスペクトルには複数の波数 (横軸) における吸収の度合い (縦軸) で構成されており、赤外吸収スペクトル自体が多変量データであるといえる。赤外吸収スペクトルを多変量解析することによりさまざまな情報の抽出が期待される。

表 3.1 多変量解析法の例¹³⁾

主成分分析	Principal Component Analysis
クラスター分析	Cluster Analysis
KNN	k nearest neighbors
SIMCA	Soft Independent Modeling of Class Analogy
主成分回帰分析	Principal Component Regression
PLS	Partial Least Squares
CLS	Classical Least Squares

3.2.4 PC 樹脂への応力負荷 本章では、PC 樹脂へ応力を負荷する目的で、ロックウェル硬度計を使用した (図 3.6)。また使用した圧子 (1.6 mm 鋼球) を図 3.7 に示す。基準荷重は 10 kgf、本章での試験荷重は 60 kgf および 150 kgf である。

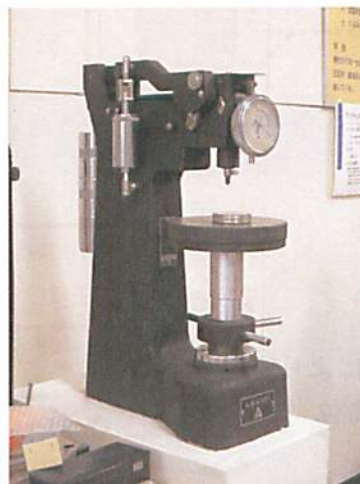


図 3.6 ロックウェル硬度計 (アカシ : ARK)

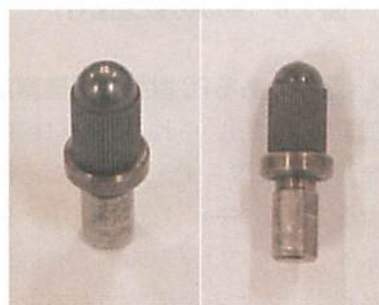


図 3.7 応力負荷に使用した 1.6mm 鋼球圧子

3.2.5 実験の戦略

3.2.5.1 PC 樹脂に対する機械応力の非接触・非破壊的評価

赤外光は有機材料に対して温和な光であり、化学的な変性の恐れが少ない。さらに反射法を用いることが可能である。したがって赤外反射法は非接触・非破壊的な手法といえる。また反射スペクトルをK-K変換することにより、物質の分子構造（化学情報）だけではなく、物理情報（屈折率）の取得が期待できる。

そこで機械応力がPC樹脂の屈折率に影響することを仮定し、中赤外領域のn-スペクトルを主成分分析法(PCA)で解析することによって、PC樹脂に対する機械応力の影響の評価を行った。

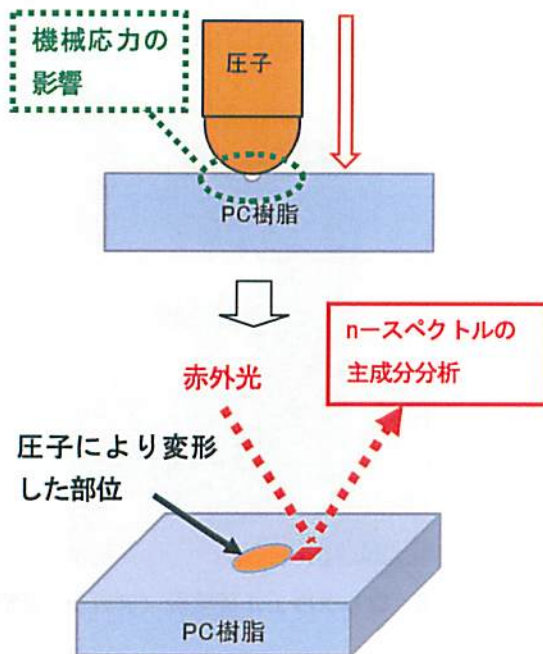


図 3.8 実験の概念図(1)

3.2.5.2 厚みのあるPC樹脂の透過測定 さまざまな工業製品に用いられる有機材料はフィルムのような薄膜等に限らず、厚みのある構造材として使用することが多い。しかし、中赤外領域を使用する赤外分光法では厚みのある有機材料をそのまま透過測定することは困難である。一方、近赤外光は中赤外光に比べて有機材料に対する透過性が高い。本章では近赤外の透過法を用いて、第2章で使用した厚みのあるPC樹脂試験片(有機溶剤暴露および未暴露)のin situ的検討を試みた。

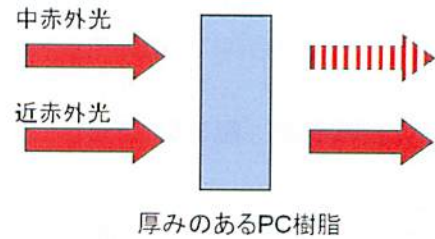


図 3.9 実験の概念図(2)

3.3 実験

3.3.1 試料 PC樹脂に対する機械応力の影響評価の実験(図3.8)において、PC樹脂表面が平滑であることが赤外反射光を良好に得ることにつながる。そこで樹脂表面が平滑に加工されている部材を(株)ミスミより購入した(無色透明・表面平滑・厚さ5mm・カタログ:PTCA)。赤外分光法による同定により、同部材は一般的なビスフェノールAタイプと考えられる。

有機溶剤暴露および有機溶剤未暴露のPC樹脂試験片のin situ的検討(図3.9)では第2章の試験片をそのまま使用した(2.2.3参照)。

3.3.2 PC樹脂板への機械応力負荷 PC樹脂板の表面にロックウェル硬度計の1.6mm鋼球圧子を60kgf、もしくは150kgfで押し込むことにより、機械応力を負荷した(表3.2)。また、応力無負荷のPC板を0kgf試料として分析に用いた。以下、0kgf試料、60kgf試料、150kgf試料をそれぞれP0、P60、P150と略記する。

表 3.2 機械応力負荷条件

試験機	ロックウェル型 (アカシ: ARK)
圧子	1.6 mm 鋼球圧子
基準荷重	10 kgf
試験荷重	60 kgf, 150 kgf
負荷時間	約 20 秒
試験温度	室温

3.3.3 赤外分光分析 P0 は表面の汚れ等のない任意の場所を反射測定した。P60 および P150 は圧痕近傍が押し込みの際に歪むため、その歪みよりもさらに100~150 μm 外周の汚れ等のない場所を反射測定した。なお、測定時の焦点は赤外顕微鏡内蔵カメラの可視画像のピントが合う高さをPC板表面と仮定し、表面より50 μm 下に合わせた。また、必要に応じて偏光板を入れて測定した(図3.10, 表3.3)。

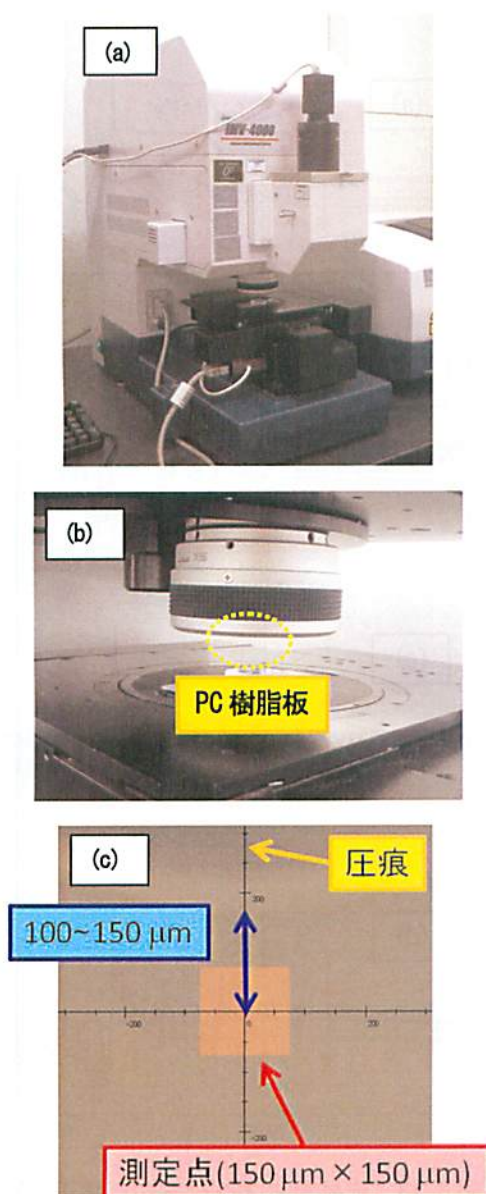


図 3.10 赤外分光分析実験系 (a) 装置 (IMV-MC-2005K: 日本分光-三谷商事-機械振興協会 製), (b) PC 樹脂のマウント, (c) 測定点

表 3.3 赤外分光分析測定条件

測定波数	650~4000 cm^{-1}
アパーチャー	150 μm × 150 μm
検出器	MCT
標準	金ミラー
測定法	反射法
測定部の焦点	PC樹脂版表面から50 μm 下方
積算回数	1024 回
偏光板	有り (0°, 45°, 90°) および無し
温度	室温

3.3.4 近赤外分光分析 平行光方式である近赤外分光器と検出器の間に PC 樹脂疲労試験片を配置し、試験片の広い固定部の透過測定をした(図3.11, 表3.4)。



図 3.11 近赤外分光分析実験系 (408X-FTNIR: 京都パステック 製)

表 3.4 近赤外分光分析 測定条件

測定波数	4500~9000 cm^{-1}
光学系	平行光方式
光束	25 mm ϕ (仕様)
検出器	InGaAs (2.6 μm -type)
標準	空気
測定法	透過法
積算回数	200 回
温度	室温

3.3.5 多変量解析 赤外分光分析で得られた n-スペクトルを装置に付属した主成分分析ソフト『PCA モデル作成』(日本分光 製)で解析した。

3.4 結果・考察 (PC 樹脂に対する機械応力の非接触・非破壊的評価)

3.4.1 ロックウェル硬度計による圧痕 PC 樹脂板にロックウェル硬度計で機械応力負荷後の圧痕を示す (図 3.12 (a), (b)). 1.6 mm 鋼球圧子の押し込みによる円形圧痕が観測されている. P60 と P150 を比較し, 負荷の大きい P150 の圧痕の方が大きい. また, 圧痕の周囲に歪みが観測されている. 1.6 mm 鋼球圧子を 60 kgf で押し込むと, PC 樹脂板に鋼球が完全に埋まり, さらにホルダー部 (図 3.12 (c)) が PC 樹脂板に接触する. ゆえにこの歪みは, 鋼球による内部的応力とホルダー部による外部的応力が集中した部位と推定される.

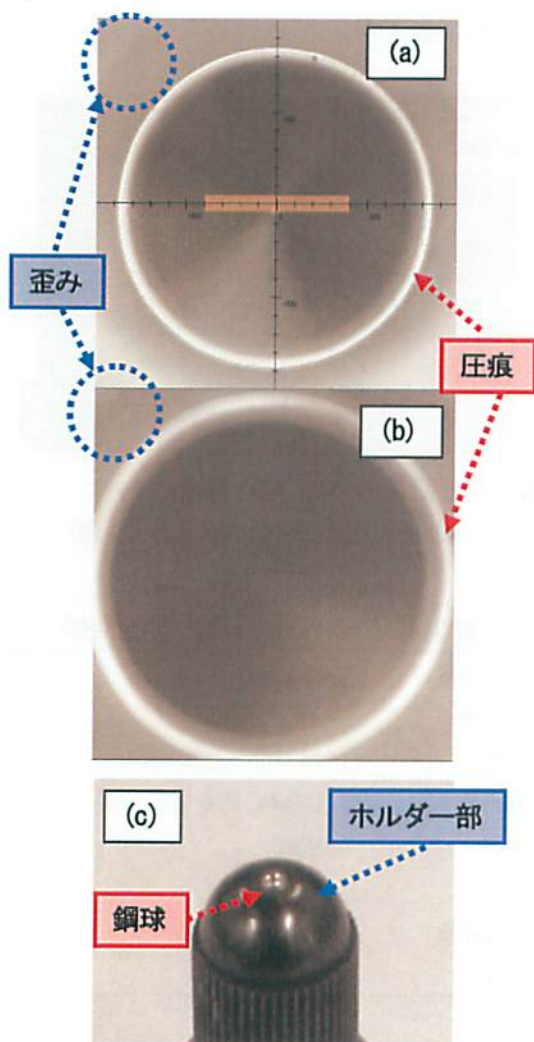


図 3.12 圧痕 (600 μm 口) および圧子先端
(a) 圧痕 (P60), (b) 圧痕 (P150)
(c) 圧子先端

3.4.2 赤外反射スペクトル PC 樹脂板の赤外反射スペクトルを示す (図 3.13). いずれの場合も Abs1.5 を中心に 0.8 から 2.4 の間にピークが観測されている. なお Abs1.5 は入射光の約 3% が検出器に取り込まれたことを示す (式(3.5)).

また, いずれの場合もベースライン (Abs の高さ) が一致しない. これは検出器への光の減光要因 (PC 樹脂板表面の赤外光の低い反射率, 偏光板による減光 等) が実験系全体の誤差として反映したためと推定される.

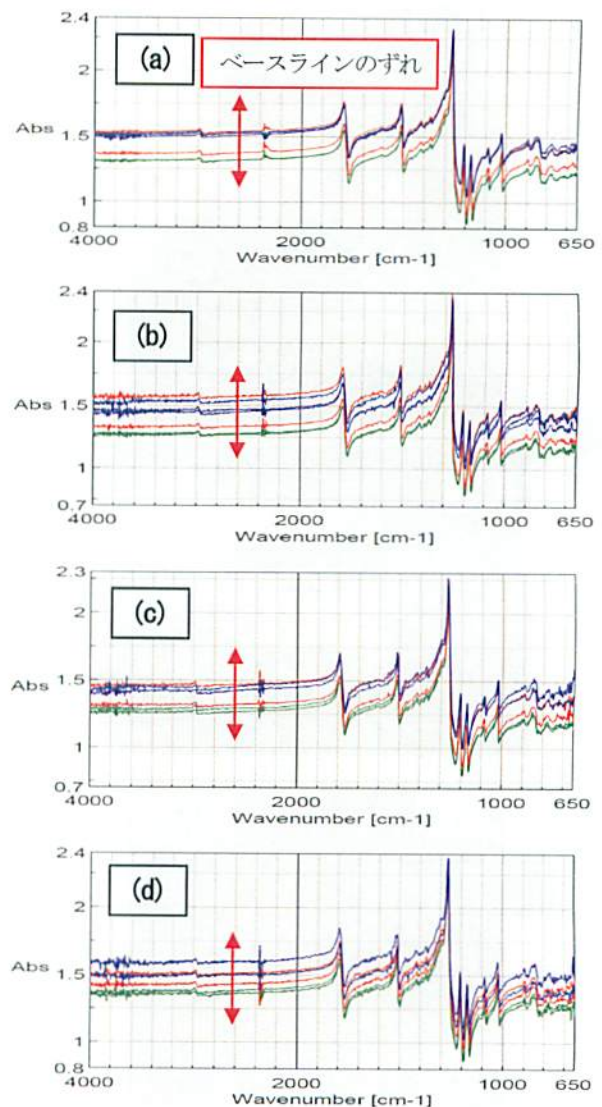


図 3.13 赤外反射スペクトル (補正前)

P0 : — P60 : — P150 : —

偏光板 : (a) 無し (b) 0° (c) 45° (d) 90°

K-K 変換ではベースライン高さは、得られる k-スペクトルおよび n-スペクトルのピーク強度の大きく影響することが知られている。

ベースライン高さ自体に含まれる情報が欠落する可能性はあるが、ベースライン高さが k-スペクトルと n-スペクトルに与える影響は非常に大きいので、図 3.13 の赤外反射スペクトルのベースラインに対して補正を行った (図 3.14)。

補正後の図 3.14 は補正前の図 3.13 と比較してスペクトルが良く一致している。

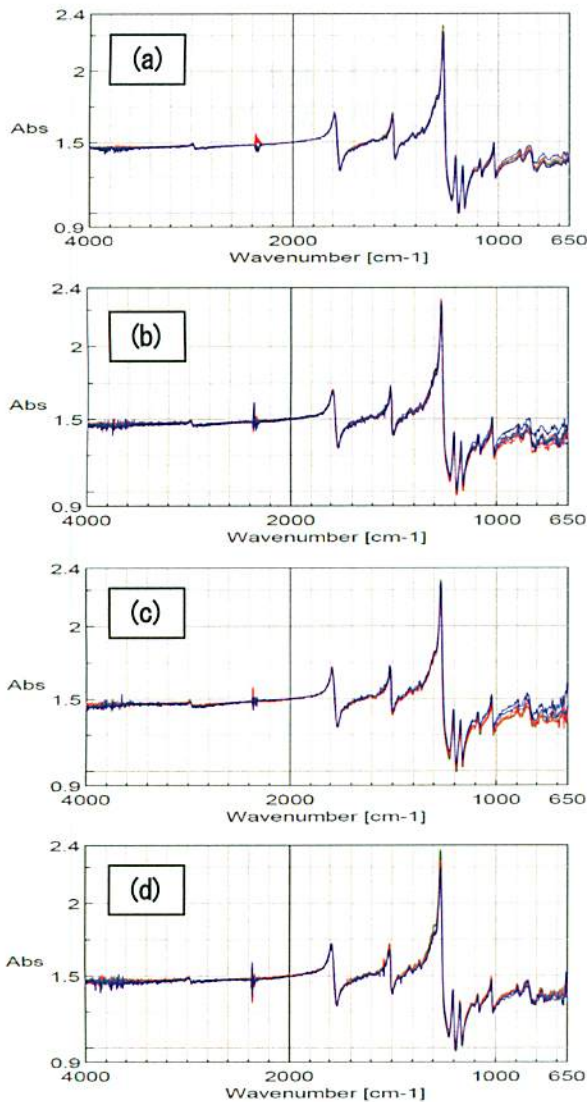


図 3.14 赤外反射スペクトル

(高さ補正 : 2000cm^{-1} , $\text{Abs}=1.5$)

P0 : — P60 : — P150 : —

偏光板 : (a)無し (b)0° (c)45° (d)90°

3.4.3 k-スペクトル 補正後の赤外反射スペクトル (図 3.14) を K-K 変換することにより、k-スペクトル (図 3.15) および n-スペクトル (図 3.16) を得た。k-スペクトルは物質の赤外吸収に寄与するスペクトルである。図 3.15(d) はベースライン高さがほぼ同じ程度にもかかわらず、 $1150\sim 1300\text{cm}^{-1}$ のピーク高さが機械応力の違いによって異なっている (赤丸の部位)。これは機械応力が PC 樹脂板に影響したことを示唆している。

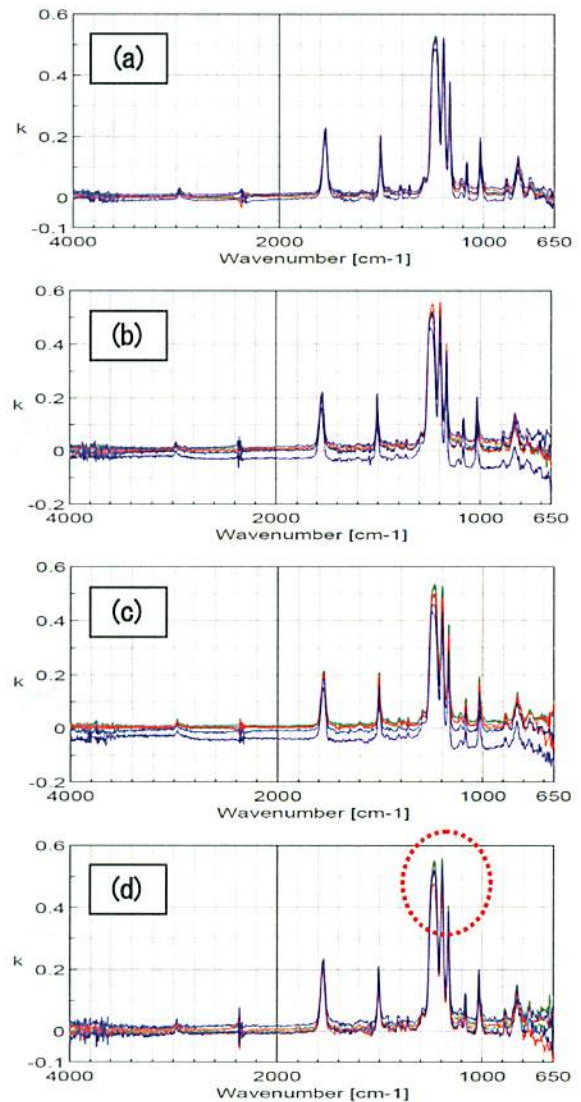


図 3.15 k-スペクトル

P0 : — P60 : — P150 : —

偏光板 : (a)無し (b)0° (c)45° (d)90°

3.4.4 n-スペクトル n-スペクトルにおいても機械応力違いによってピーク高さが異なる個所が観測され、PC 樹脂板への機械応力の影響が示唆された (赤丸部)。

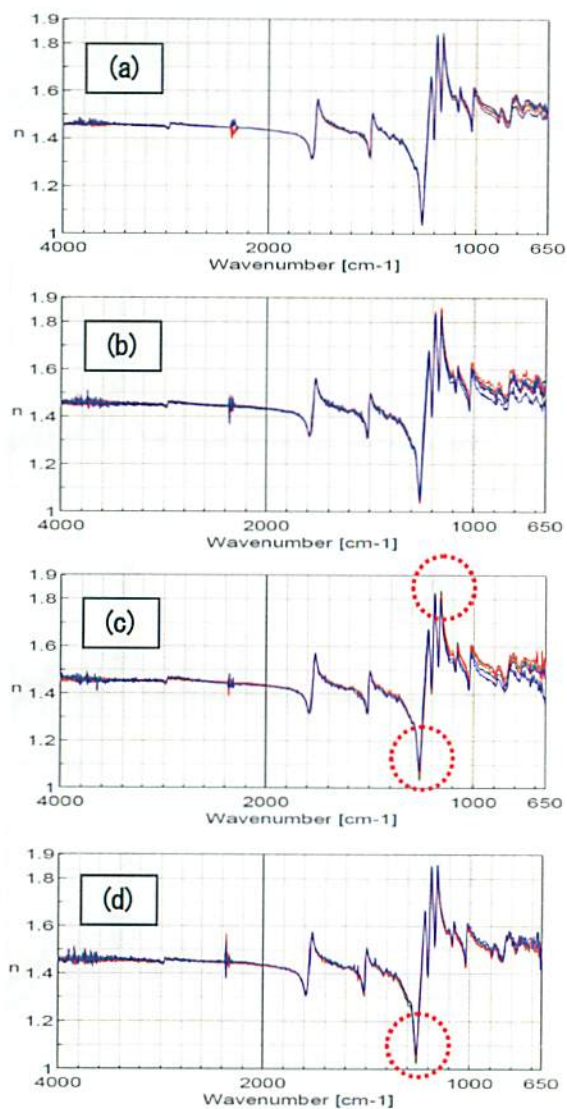


図 3.16 k-スペクトル
 P0 : — P60: — P150: —
 偏光板 : (a)無し (b)0° (c)45° (d)90°

3.4.5 主成分分析 (PCA) n-スペクトルの PCA を行った。計算領域は 650~2000 cm⁻¹ である。第 1 主成分 (P.C. 1) と第 2 主成分 (P.C. 2) で、ほぼ 100 % の寄与率であった。P.C. 1 対 P.C. 2 のプロットを **図 3.17** に示す。P.C. 1 と P.C. 2 は良い直線関係を示している。

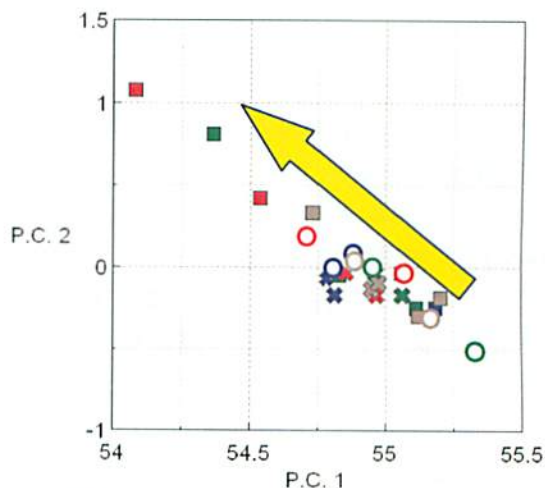


図 3.17 PCA の結果
 機械応力 (P0 : ✖, P60 : ○, P150 : ■)
 偏光板 (無し, 0°, 45°, 90°)

P.C. 1 および P.C. 2 の主成分のスペクトルを **図 3.18** に示す。P.C. 1 および P.C. 2 はそれぞれ n-スペクトルおよび k-スペクトルに似たパターンを示している。これは、機械応力が PC 樹脂板の表面における屈折率と赤外吸収に影響したことを示唆している。P.C. 1 および P.C. 2 の寄与率はそれぞれ 99.996 % および 0.004 % であった。P.C. 1 が大きいのは、樹脂に対して応力を付加すると歪みが発生することから考えても合理的な結果と考えられる。

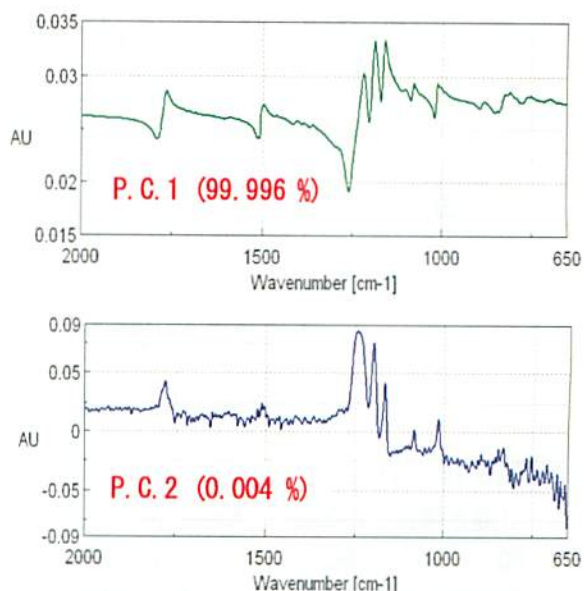


図 3.18 主成分プロット (カッコは寄与率)

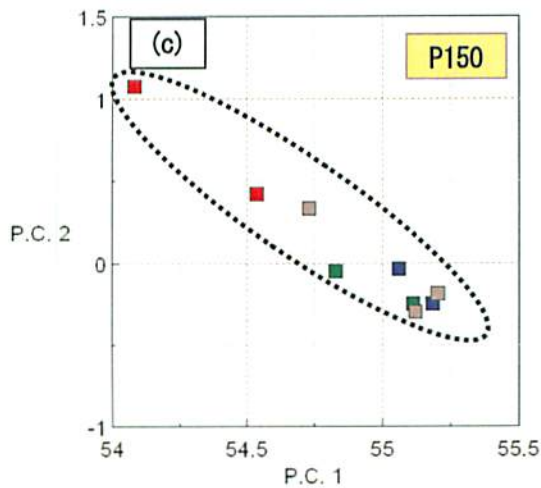
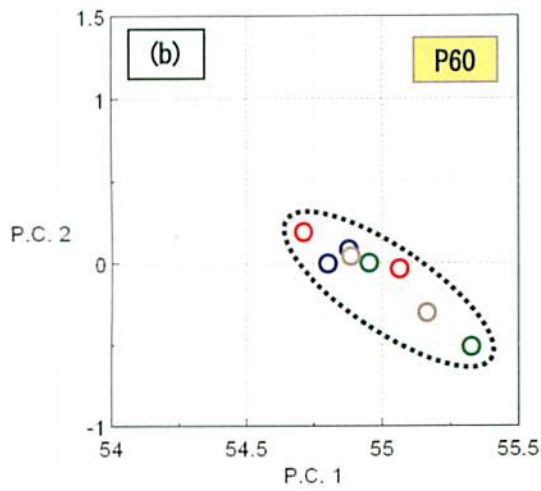
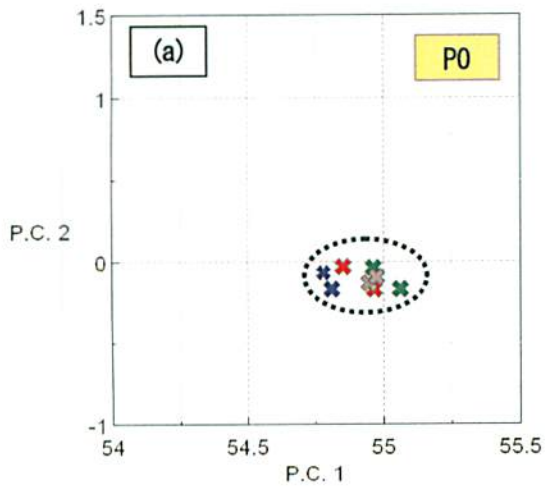


図 3.19 機械応力の違い
 (a) P0, (b) P60, (c) P150
 偏光板 (無し, 0°, 45°, 90°)

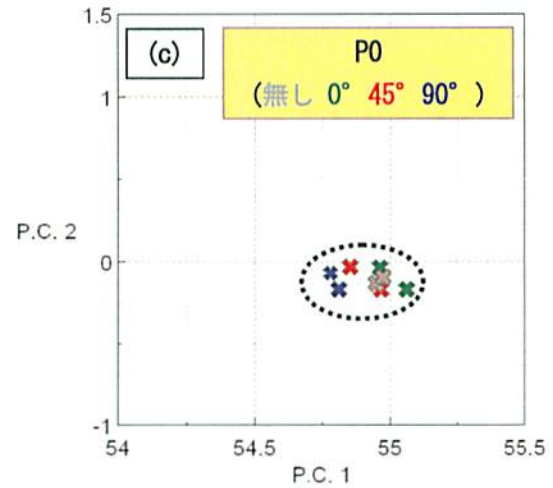
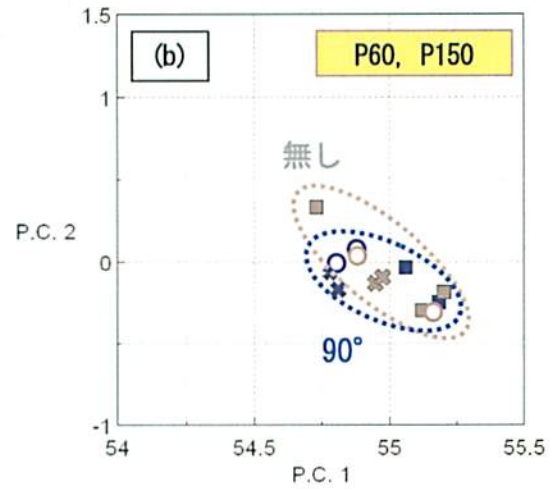
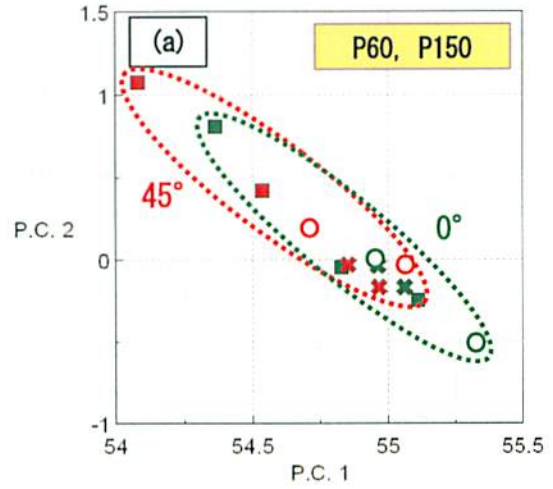


図 3.20 偏光角度
 機械応力 (P0 : ✖, P60 : ○, P150 : ■)
 偏光板 (無し, 0°, 45°, 90°)

PC 樹脂板に負荷した機械応力の違いで分類した結果を図 3.19 に示す。負荷応力が大きくなるとプロットの分布が広がっており、n-スペクトルの PCA より負荷応力の大きさの違いを見出すことができた。

偏光の角度に関してまとめたものを図 3.20 に示す。PC 樹脂は非結晶性のプラスチックであり、樹脂内における異方性は大きくないと考えられる。したがって、ゆえに偏光板の有無および偏光角度による n-スペクトルの違いは小さいと考えられる。P0 (図 3.20(c)) はプロットが狭い領域に分布しており、合理的な結果といえる。

一方、P60 および P150 では偏光角度による違いが観測された。偏光角度 0° および 45° ではプロットの分布が広くなり (図 3.20(a))、偏光角度 90° および偏光板がない場合にはプロットの分布が狭い (図 3.20(b))。これらの結果は、機械応力負荷により、非結晶性プラスチックである PC 樹脂の表面に配向性・異方性が生じたことを示唆している。

3.4.6 PC 樹脂板への機械応力の影響

n-スペクトルの PCA より、機械応力が PC 樹脂板へ屈折率および物質の赤外吸収への影響が認められた。物質の赤外吸収の度合いは化学反応においても変化するが、物質の量に比例する関数でもある。PC 樹脂板への圧子押し込みにより化学反応が促進される程度は常識的に考えてそれほど大きくないものと推定される。これらをまとめると、屈折率変化および赤外吸収の変化は、PC 樹脂板への応力負荷による材料表面の密度変化や残留歪みを反映したものと推察される。

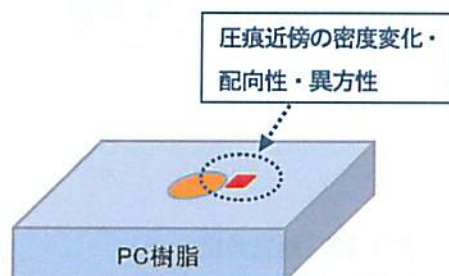


図 3.21 PC 樹脂板への機械応力の影響

3.5 結果・考察(厚みのある PC 樹脂の透過測定)

3.5.1 劣化試験片の白色部の材質状態

第 2 章で作成した PC 樹脂の劣化試験片は未劣化試験片と比較して、白色変化、重量増加、形状変化等が起きている。そこで劣化試験片の白色部の材質状態について、赤外分光分析 (中赤外) で未劣化試験片と比較することにより検討した (実験方法: 微小試料片を 2 枚の KBr 板の間にプレスし透過測定した。). 得られたスペクトルを図 3.22 に示す。

劣化試験片 (図 3.22(b)) には未劣化試験片 (図 3.22(a)) にはないピークが認められる (赤丸の中)。このピークはアセトン (図 3.22(c)) に観測されているため、アセトン由来と考えられる。

図 3.22(b) の測定を行ったのはアセトン暴露劣化後十分な時間が経過した後 (一週間以上) であったが、以上の結果は劣化試験片の白色部にアセトンが取り込まれた状態であることを示している。

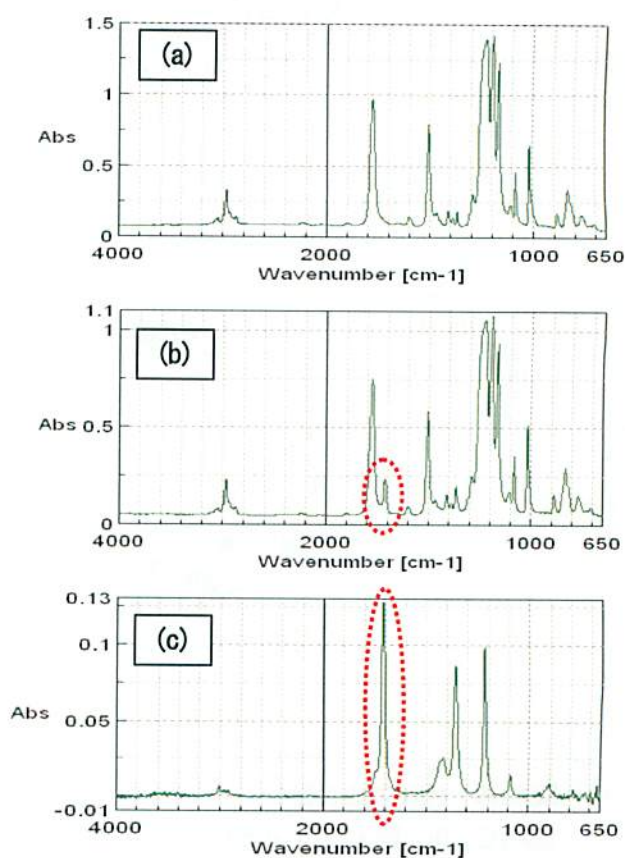


図 3.22 赤外吸収スペクトル (a) 未劣化試験片, (b) 劣化試験片 (96h 暴露), (c) アセトン (ATR 法)

3.5.2 近赤外吸収スペクトル 未劣化試験片および劣化試験片の広い固定部における近赤外吸収スペクトルを測定した(図3.23)。PC樹脂試験片は厚み5mmであり、中赤外領域で透過測定が困難であるが、近赤外領域ではいずれの試験片に対しても、良好なスペクトルを得ることができた。

図3.23(a)より、アセトン暴露による劣化時間が増加するにつれて、スペクトルのベースラインが上昇している。特に高波数側は、可視光に近いため、吸収増加(=試験片が不透明になることに対応)が著しい。

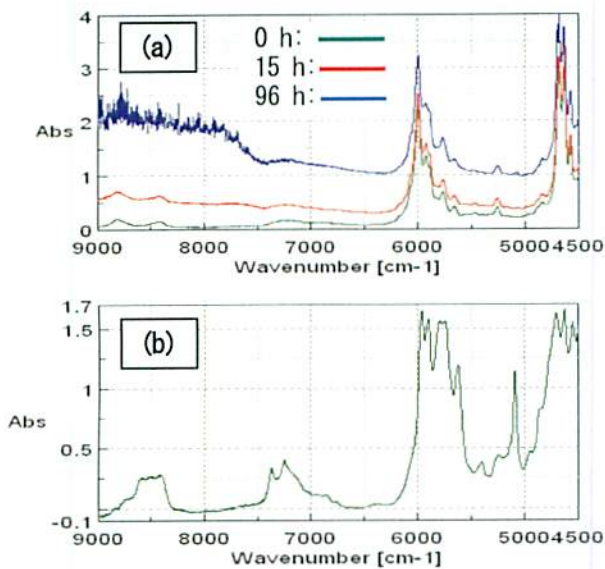


図3.23 近赤外吸収スペクトル
(a) 未劣化試験片(0h), 劣化試験片(15h), 劣化試験片(96h)
(b) アセトン

近赤外吸収スペクトルの二次微分を計算した(図3.24(a)および(b))。二次微分を近赤外吸収スペクトルにおける重なったピーク群を分離することが可能である。図3.24(a)のスペクトルのうち、5,000~5,500 cm⁻¹の領域を拡大したものが図3.24(b)である。

5,100 cm⁻¹付近には下向きのピークが認められるが、アセトン暴露時間の増加につれて大きくなっている。これはアセトンのピーク(図3.24(c))に一致しているため、劣化試験片に取り込まれたアセトンに由来すると考えられる。

一方、5,260 cm⁻¹付近の下向きピークは劣化試

験片(96h暴露)が一番小さい。このピークはPC樹脂由来のピーク(図3.24(d))と一致している。したがって、これはアセトンがPC樹脂自体に影響を与えたことを示唆する結果と考えられる。

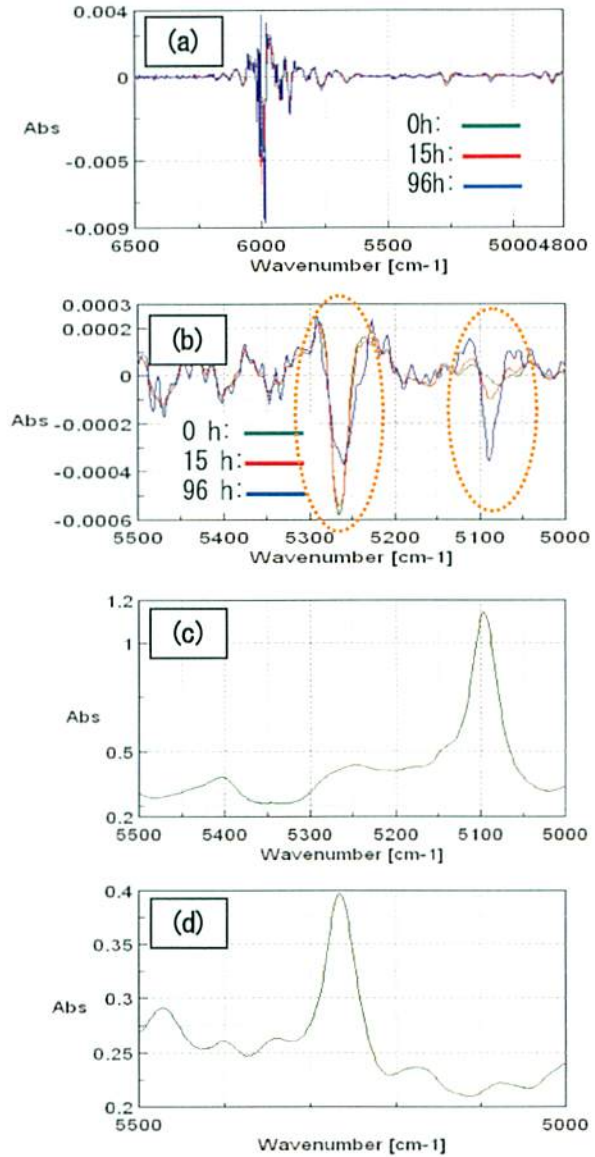


図3.24 アセトン暴露の影響とピーク帰属
(a) 二次微分(4800~6500 cm⁻¹)
(b) 二次微分(5000~5500 cm⁻¹)
(c) 近赤外吸収スペクトル(アセトン)
(d) 近赤外吸収スペクトル(未劣化試験片)

3.6 第3章のまとめ

本章で検討した内容は以下の通りである。

PC樹脂に対する機械応力の非接触・非破壊的評価

- (1) 赤外分光分析（反射法）と多変量解析（主成分分析）を組み合わせることにより、非接触および非破壊で、PC樹脂材料表面に負荷した機械応力の影響を観測できた。
- (2) n-スペクトルの主成分分析より、第1主成分および第2主成分はそれぞれ、屈折率および物質吸収に対応する要素であった。
- (3) PC樹脂板表面における異方性および密度変化が推察された。

厚みのあるPC樹脂の透過測定

- (1) 5 mmの厚さを持つPC樹脂試験片（未劣化、劣化）は近赤外分光分析により、透過測定を行なうことができた。
- (2) 劣化試験片の白色部位には、アセトンが含まれていることが推察された。
- (3) アセトンはPC樹脂自体にも影響することが推察された。

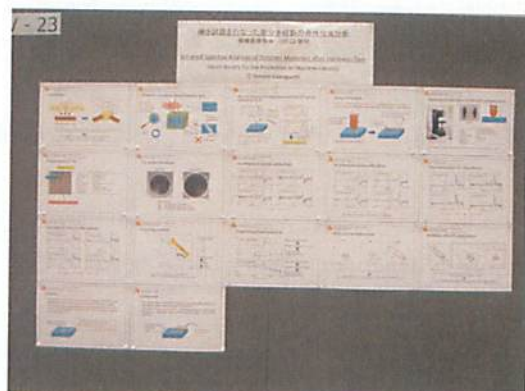
4. 成果の普及活動

本年度は国際会議1件の学会発表¹⁴⁾を行った。振動分光研究が専門のHeinz W. Siesler教授（University of Duisburg-Essen, Germany）を始めとする、研究者・技術者の方に興味を持っていただいた。以下に概要を示す。

- ① 名称：International Conference on Polymer Analysis and Characterization (ICPAC) & 15th Symposium on Polymer Analysis in Japan（「高分子分析及びキャラクタリゼーションに関する国際会議」兼「第15回高分子分析討論会」）
- ② 主催：社団法人 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会
- ③ 場所：名古屋国際会議場
- ④ 会期：平成22年12月7日～10日
- ⑤ 講演題名：「硬さ試験を行った高分子材料の赤

外分光分析（Infrared spectral analysis of polymer materials after hardness test）」

- ⑥ 発表者：川口聖司（機械振興協会）



5. おわりに

本研究では工業用有機材料に対する試験技術をより高度にする目的により、機械応力と有機溶剤がPC樹脂に与える影響を、2つのアプローチ（材料試験的評価、分光学的評価）で検討した。

今後も工業用有機材料の重要性は増していくであろう。その有用性を支えるのは、目に見えない製品・部品の“安全性・信頼性”であろう。この“安全性・信頼性”は工業的に重要であり、これらを支える技術の発展が今後も一層望まれるものと考えられる。

今後も本分野に対して継続的に研究を行い、より簡便で有用な技術の開発を進める予定である。

謝辞

本研究は、財団法人JK Aの競輪補助金を受けて実施したものであり、ご支援いただいた関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 高野菊雄；これでわかるプラスチック技術，工業調査会，2005，P15
- 2) 本間精一；プラスチック製品の強度設計とトラブル対策，NTS，2009
- 3) 大武義人；ゴム・プラスチック材料のトラブ

- ルと対策 -劣化と材料選択-, 日刊工業新聞社, 2005
- 4) (社) 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会 編; 高分子分析ハンドブック, 浅倉書店, 2008
 - 5) 西岡利勝 編; 高分子分析入門, 講談社, 2010, P32-43
 - 6) JIS ハンドブック プラスチック I (試験), (財) 日本規格協会
 - 7) 高野菊雄; プラスチック材料入門, 日刊工業新聞社, 2010, P87-97
 - 8) 日本分光学会 編; 赤外・ラマン分光法, 分光測定入門シリーズ 6, 講談社サイエンティフィック, 2009, P2
 - 9) 尾崎幸洋, 河田聡 編; 近赤外分光法 日本分光学会 測定法シリーズ 32, 学会出版センター, 2005, P17
 - 10) Silverstein, Webster, Kiemle 著 (荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘 訳); 有機化合物のスペクトルによる同定法 - MS, IR, NMR の併用 - 第7版, 東京化学同人, 2008, P77
 - 11) (社) 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会 編; 高分子分析ハンドブック, 浅倉書店, 2008, P167
 - 12) 右近寿一郎; Readout Horiba Technical Reports, (株) 堀場製作所, 1993, P29-38, (http://www.horiba.com/uploads/media/R007-05-029_01.pdf)
 - 13) ケモメトリックス (ジーエルサイエンス (株) 資料), 1999
 - 14) Abstracts for presentation, International Conference on Polymer Analysis and Characterization 2010 Nagoya JAPAN, P221 (IV-23)
-

研究報告書

KSK-GH22-2-3

計測技術高度化に関する研究

— 工業用有機材料試験技術の高度化に関する研究 —

平成 23 年 3 月 31 日発行

発行者 財団法人 機械振興協会 技術研究所
(〒203-0042) 東京都東久留米市八幡町一丁目 1 番 12 号
電話 042-475-1155(代表)

印刷所 有限会社 清和印刷
(〒162-0041) 東京都新宿区早稲田鶴巻町 574
電話 03-5225-7366

