電子版　平成 30 年 5 月号

月刊名工研

NMIRI

No.792　2018 年 5 月 1 日発刊

※NMIRI : Nagoya Municipal Industrial Research Institute

とぴっくす

【技術紹介】　高分子材料の劣化解析
核磁気共鳴装置の材料評価への応用
断面解析による表面処理不良の原因調査
【お知らせ】　永井科学技術財団 財団賞を受賞して
人事異動

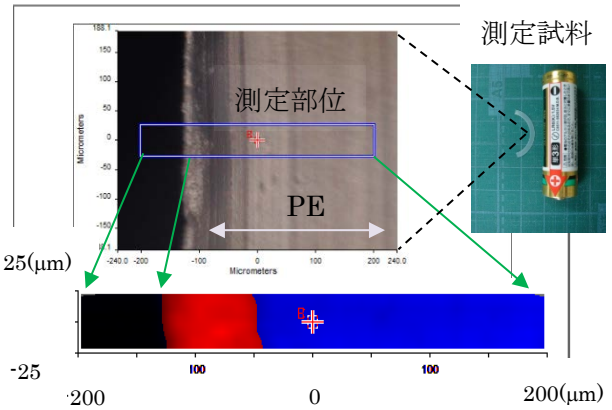
【技術紹介】

高分子材料の劣化解析

高分子材料は軽くて丈夫ですが、長年の使用により劣化します。劣化の過程では、主に光や熱により高分子主鎖が切断され、分子量の低下が起こります。その評価方法としては、GPC 法による分子量測定を行うことが最も適していますが、ポリスチレンやポリカーボネートなど測定可能な樹脂が限られます。

ここでは、ポリエチレンの劣化による化学構造変化について赤外イメージングという新しい手法を用いて検討した結果を紹介します。長年使用したポリエチレン製のパイプをカットし、その断面を分析しました。内部から幅 50×奥行 400μm の範囲で赤外線の ATR イメージング測定を行ったところ、内面に近いところのスペクトルには、ポリエチレンの劣化の際に生じると思われる 1700cm^{-1}付近にカルボニルの吸収が観察されました。一方、外側に近いところのスペクトルにはカルボニルの吸収は見られず、全く劣化していないポリエチレンのスペクトルが得られました。

これらのデータを基に、パイプ断面全体のケミカルイメージングを行いました。その結果を図1に示します。内面から 60～80μm のところまで赤くなっていることから、内面からこの範囲まで劣化が進行していることがわかりました。



（試料提供：㈱オンダ製作所）

図1　パイプ断面のケミカルイメージ

（有機材料研究室　小田　三都郎）
TEL（052）654-9905

核磁気共鳴装置の材料評価への応用

核磁気共鳴（NMR）は、測定対象原子核の分子内での環境の違いに起因する化学シフト等の情報から、工業用薬品や高分子材料などの有機化合物の一次構造を解析する手段として、溶液状態の試料の測定に広く用いられています。近年、測定装置と手法の進歩により、溶液試料を対象とした測定に加え、固体試料の測定が普及してきました。固体測定はシグナルのピーク幅が広く、溶液測定ほど分解能がよくないために詳細な一次構造の解析には不向きな反面、材料を溶媒に溶解することなくそのままの状態で測定でき、相構造（結晶・非晶など）や相溶性などの情報が得られます。今回は、ポリ乳酸(PLA)の結晶化を改善する結晶核剤の評価に固体 NMR 測定を利用した例をご紹介します。

PLA は生分解性、生体適合性を有し、機械特性にも優れているものの、結晶性であるため、その物性は固体状態のモルフォロジーに大きく依存します。また、溶融状態からの結晶化は遅く、その結晶性は添加剤や熱履歴の影響を大きく受けます。

そこで、当所では PLA の結晶化度と結晶化速度を改善する結晶核剤を開発してきました [1]。この結晶核剤の射出成形への適用可能性を検証するために、固体 NMR 装置のロータ形状に合わせた金型を作製し、PLA の測定用試料を調製しました（図１）。成形時の樹脂温度は 200℃、金型温度は 110℃（結晶核剤未添加の場合は室温）としました。結晶核剤の添加量を 0.1, 0.5, 1, 10 重量部(phr)とした場合の成形サイクルタイムはそれぞれ 240, 120, 60, 45 秒となり、添加量が多いほど短くなりました。成形体から切り出したサンプルの ^{13}C-CPMAS 測定を行ったところ、各炭素のシグナルは結晶核剤未添加のものでは幅広い単一のピークとして観測されたのに対し、添加 PLA では結晶による鋭いピークと非晶の幅広いピークが重なって観測されました（図2）。10 phr と 1 phr 添加のものでは結晶由来のピークに有意差はないものの、0.5 phr 添加のものでは若干鋭さが低下し、0.1 phr のものではわずかに観測されただけでした。この結果から、結晶核剤の添加量は 1 phr が妥当と判断しました。

また、PLA と結晶核剤の室温での ^{13}C 炭素原子のスピン−格子緩和時間 T_1^C測定から、PLA と比べると結晶核剤分子は運動性が低いことがわかりました。さらに、結晶核剤を添加した PLA の ^{1}H 水素原子スピン−格子緩和時間 T_1^Hの測定では、^{1}H のスピン拡散による T_1^Hの一致が PLA と結晶核剤の間で起こっていなかったことから、結晶核剤が PLA 中である程度のサイズ（20 ～ 50 nm）以上のドメインを形成していることもわかりました [2]。

本研究の詳しい内容については、当所の研究報告 [3]をご覧下さい。また、当所では核磁気共鳴を用いた依頼試験や受託研究を行っておりますので、ご興味ございましたら、ご相談ください。

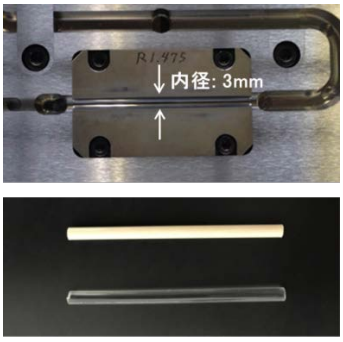


図1 射出成形用金型(上)と固体 NMR 用試料(下)

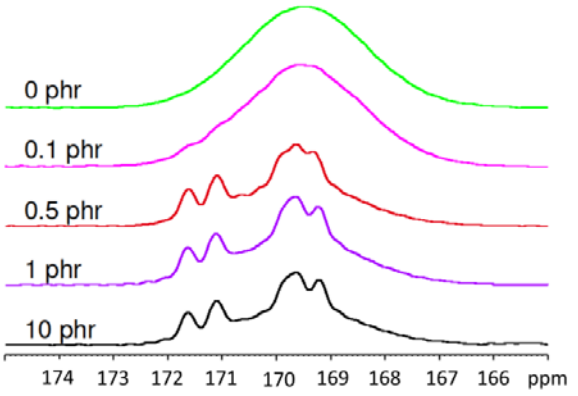


図2　結晶核剤添加 PLA の ^{13}C-CPMAS NMR スペクトルにおけるカルボニル基由来のシグナル

1)　特許第 5277407 号
2)　*高分子論文集*, 64 (7), 406 (2007)
3)　*名古屋市工業研究所研究報告*, 101, 20 (2016)

（有機材料研究室　石垣　友三）
TEL（052）654-9907

断面解析による表面処理不良の原因調査

表面処理された製品において、様々な不良の相談が当所に寄せられます。その中の一つとしてブツが挙げられます。ブツとは部分的に微小凸部が発生した状態を言い、一般的には微小な異物の混入によるものを示します。その原因調査方法として、表面からの解析では塗膜やめっきの表面処理膜により原因がはっきりしないことが多く、断面からの解析が有効です。断面解析とは、まず試料を埋込樹脂に包埋後、研磨紙などで研磨し、断面試料を作製して顕微鏡で観察する方法です。分析機能付走査電子顕微鏡を使用すれば、元素分析から、より多くの情報を得ることができます。この方法によりブツの原因である異物の組成や、多層膜の場合はどの層への混入かなどを明確にすることが可能です。

ここで当所に相談された事例について報告いたします。多層塗装を施した製品表面における微小凸部の断面写真を図 1 に示します。微小凸不良の原因は異物の混入と判断することができ、アルミフレークが確認されたことから、異物は塗装に使用されているアルミフレーク含有塗料のダマであると考えられます。対策としては塗料のろ過によるダマの除去や撹拌によるダマの発生防止、及びスプレーガンの洗浄などが有効であると推察されます。

次に、アルミニウム合金上に塗装を施した製品表面における微小凸部の断面写真を図 2 に示します。塗膜中の異物の組成がアルミニウム合金であり、母材と同様の組成であることと、母材と繋がっていることから、母材の切削加工の際に発生したバリが原因で微小凸不良が発生したと考えられます。対策としては切削加工後のバリ取り工程や切削工具の使用期間の見直しなどが有効であると推察されます。

このように表面からでは同じ様な微小凸不良に見えても異物の混入や母材の表面異常など原因は様々であり、対策も異なります。そこで断面解析をすることにより不良原因が明確化すれば、最善の不良対策に辿り着くことが可能になります。

今回は表面処理不良のうちブツを例にして紹介しましたが、その他の不良に関しても断面解析を行うことにより問題解決の糸口になることがあります。製品表面に発生したトラブルで、何かお困りの際は、お気軽にご相談ください。

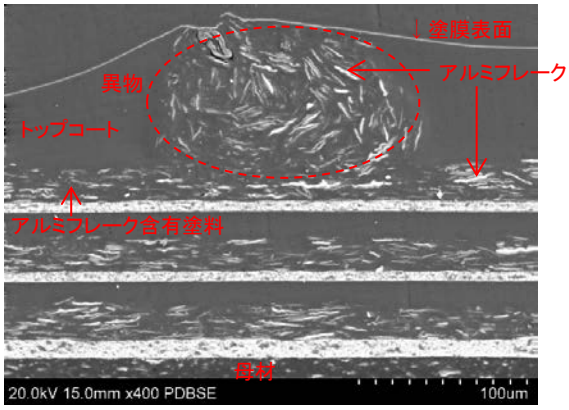


図 1　多層塗装を施した製品表面における微小凸部の断面写真

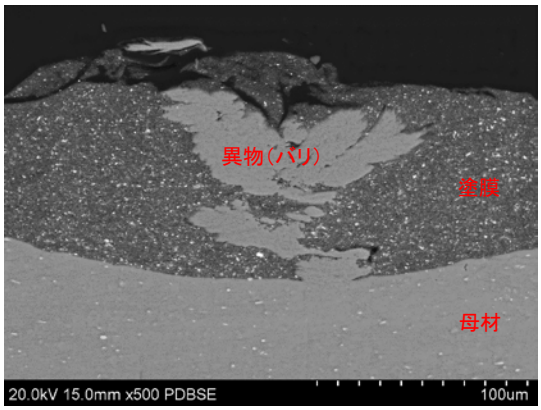


図 2　アルミニウム合金上に塗装を施した製品表面における微小凸部の断面写真

（金属・表面技術研究室　浅野　成宏）
TEL（052）654-9887

【お知らせ】

■永井科学技術財団 財団賞を受賞して

写真　永井科学技術財団賞贈呈式とその記念品

この度、研究テーマ「パルスめっきによる膜の高機能化」に対して、平成 29 年度（公財）永井科学技術財団賞「技術賞」を授与されました。技術賞は素形材分野に関連する研究・開発実績の中で他の分野との融合を図り、顕著な成果を挙げたオリジナリティのある技術開発テーマの開発者を対象としております。

本研究は、直流に代わりパルス電流を用いためっき手法です。本手法を亜鉛やニッケルめっきに適用し、パルス電解条件の最適化を図ることで、微細なめっき膜組織を得ることが可能です。また、膜組織の微細化は膜の機械的特性や耐食性などを向上させます。さらに、めっきの金属種やめっき浴組成によっても得られるめっき膜の特性が異なることがあり、これらに対応した最適なパルス電解条件の選定が重要であることも分かっています。今後、パルスめっきの用途拡大を目指した開発を継続する予定です。パルスめっきに対してご興味・ご関心のある方は、一度ご連絡ください。

最後に、本テーマを遂行するに当たりご助言・ご協力頂きました皆様および（公財）永井科学技術財団の関係者様に感謝申し上げます。

（金属・表面技術研究室　三宅　猛司）
（052）654-9915

■人事異動

名古屋市の定期人事異動において、次のとおり異動がありました。

（平成 30 年 4 月 1 日付）

（新　任）		（旧　任）
システム技術部長	児島　澄人	プロジェクト推進室長
主幹（ものづくり基盤技術支援担当）	飯田　浩史	市民経済局付主幹（(公財)名古屋産業振興公社産学連携・プラズマ産業応用担当部長）
主幹（共同研究等の企画調整担当）＜市民経済局産業部主幹（産業技術支援担当）兼務＞	山岡　充昌	主幹（ものづくり基盤技術支援担当）
プロジェクト推進室長	山田　範明	主幹（共同研究等の企画調整担当）＜市民経済局産業部主幹（産業技術支援担当）兼務＞
市民経済局付主幹（(公財)名古屋産業振興公社産学連携・プラズマ産業応用担当部長）	毛利　猛	支援総括室
支援総括室	真鍋　孝顯	生産システム研究室
プロジェクト推進室	斉藤　直希	生産システム研究室
生産システム研究室	岩間　由希	電子技術研究室
電子技術研究室	八木橋　信	プロジェクト推進室
＊新規採用・退職		
生産システム研究室	田中　智也	（新規採用）
金属・表面技術研究室	杉山　周平	（新規採用）
（退職）	山田　隆志	システム技術部長
（退職）	足立　廣正	計測技術研究室

（編集・発行）　名古屋市工業研究所
〒456-0058　名古屋市熱田区六番三丁目4番41号
電話：052-661-3161　FAX：052-654-6788
URL：http://www.nmiri.city.nagoya.jp　E-mail：kikaku@nmiri.city.nagoya.jp