

Research Reports of Nagoya
Municipal Industrial Research Institute

ISSN 0369-3333
CODEN:NASKAR

名古屋市工業研究所 研究報告

No.107

2 0 2 2

名古屋市工業研究所

名古屋市工業研究所 研究報告

No. 107(令和4年)

目次

論文

1. 浸リン層の形成とめっき未析出の関係性
…………… 浅野成宏、三宅猛司、川瀬聡、田辺智亮、岡東寿明、玉田和寛、杉山周平、
加藤雅章、山口浩一、飯田浩史 …………… 1
2. 不連続繊維強化樹脂における等価介在物法の物性予測精度
…………… 近藤光一郎、名倉あずさ、谷口智 …………… 5
3. CFRP 積層板の破壊形態に関する研究
…………… 深谷聡、二村道也、田中優奈、夏目勝之、毛利猛 …………… 9
4. AI を活用した CAE 解析のための機械的特性の同定
…………… 谷口智 …………… 13
5. 嵩高い動的共有結合がポリヘキシルメタクリレート架橋体の加熱自己修復性に及ぼす効果
…………… 相羽誉礼、山中基資、石垣友三、岡本和明、小田三都郎、二村道也 …………… 17
6. Al-Si-Cu-Zn 系アルミニウム合金の共同分析結果
…………… 大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行、毛利猛 …………… 22
7. 改質された園芸用パーライトによるアンモニウムイオンの吸着(2)
…………… 林朋子、柴田信行、岸川允幸、石垣友三、木下武彦、大岡千洋、萩尾健史、市野良一 …………… 26

技術ノート

1. メタクリレートモノマーに対して嵩高い動的共有結合が示す連鎖移動反応抑制効果の評価
…………… 相羽 誉礼 …………… 30
2. 各種耐候性試験機における色差の比較
…………… 巢山拓、丹羽淳 …………… 34

既発表論文抄録

1. エポキシ樹脂中でのジベンズアゼピン含有ポリマーの蛍光挙動
…………… 林英樹、石垣友三、小田三都郎 …………… 37
2. 顕微ラマン分光法を用いた μm 空間分解能ひずみセンシングにおける CNT 膜の微細構造の違いによる検出特性の変化
…………… 三宅卓志、向江啓太、中澤竜太、林英樹、二村道也 …………… 38

3.	キノキサリン架橋型ジフェニルアミンの合成及び電気化学特性	林英樹、津田恵梨香、小泉武昭 39
4.	ケッチェンブラック/シリコーンゴム複合材の機械的、電気的特性に及ぼす傾斜多孔質構造の影響	吉村圭二郎、中野万敬、西脇武志、岩間由希、村田真伸 40
5.	繊維強化プラスチックの繊維長測定（第1報）～精度と再現性の向上を志向した測定手法に関する検討	名倉あずさ、近藤光一郎 41
6.	嵩高いスピロシクロヘキシル基で2,6位が置換されたピペリジン環を有するビスヒンダードアミノトリスル フィド結合が架橋ポリメタクリレート of 加熱自己修復性に及ぼす効果	相羽誉礼、小泉武昭、岡本和明、山中基資、二村道也、石垣友三、小田三都郎、 大岡千洋、高橋明、大塚英幸 42

Research Reports
of
Nagoya Municipal
Industrial Research Institute

No. 107 (2022)

CONTENTS

Papers

1. Relationship between Formation of Phosphorized Layer and Uncovered Plating
..... Narihiro ASANO, Takeshi MIYAKE, Satoru KAWASE, Tomoaki TANABE, Kazuaki OKATO,
Kazuhiro TAMADA, Shuhei SUGIYAMA, Masaaki KATO, Koichi YAMAGUCHI and Kouji IIDA 1
2. Prediction Accuracy of Equivalent Inclusion Method in the Discontinuous Fiber
Reinforced Thermoplastics
..... Koichiro KONDO, Azusa NAGURA and Satoshi TANIGUCHI 5
3. Study on Destruction Form of CFRP Laminates
Satoshi FUKAYA, Michinari FUTAMURA, Yuuna TANAKA, Masayuki NATSUME and Takeshi MOHRI 9
4. Identification of Mechanical Properties for CAE Analysis Using AI
..... Satoshi TANIGUCHI 13
5. Effect of Bulky Dynamic Covalent Bond on Thermal Healing Property for Cross-linked
Poly(hexyl methacrylate)
..... Motohiro AIBA, Motoshi YAMANAKA, Yuzo ISHIGAKI, Kazuaki OKAMOTO, Mitsuo ODA
and Michinari FUTAMURA 17
6. Result of Co-operative Analysis of Al-Si-Cu-Zn based Aluminum Alloy
..... Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE, Nobuyuki SHIBATA and Takeshi MOHRI 22
7. Adsorption of Ammonium Ions by Modified Perlite(2)
..... Tomoko HAYASHI, Nobuyuki SHIBATA, Nobuyuki KISHIKAWA, Yuzo ISHIGAKI,
Takehiko KINOSHITA, Chihiro OOKA, Takeshi HAGIO and Ryoichi ICHINO 26

Technical Note

1. Evaluation of Low Radical-transfer Constant of Various Alkylmethacrylate for Bulky
Dynamic Covalent Bond
..... Motohiro AIBA 30
2. Comparison of Color Differences Using Various Types of Accelerated Weathering Instruments
..... Taku SUYAMA and Atsushi NIWA 34

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. Fluorescent Behavior of Dibenzazepine-containing Polymers in Epoxy Resin
..... Hideki HAYASHI, Yuzo ISHIGAKI and Mitsuo ODA 37
2. Changes in Sensing Properties due to Differences in the Microstructure of CNT Films in μm -Spatial-Resolution Strain Sensing Using Micro-Raman Spectroscopy
.. Takushi MIYAKE, Keita MUKAE, Ryota NAKAZAWA, Hideki HAYASHI and Michinari FUTAMURA 38
3. Preparation and Electrochemical Behavior of Quinoxaline-Bridged Diphenylamines
..... Hideki HAYASHI, Erika TSUDA and Takeaki KOIZUMI 39
4. Effects of Graded Porous Structures on the Mechanical and Electrical Properties of Ketjenblack/silicone-rubber Composites
..... Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO, Takeshi NISHIWAKI, Yuki IWAMA
and Masanobu MURATA 40
5. The Fiber Length Measurement of Discontinuous Fiber Reinforced Plastics (Part 1) :
Investigation on the Measurement Method and the Preparation of the Samples to Improve the Accuracy
and Reproducibility
..... Azusa NAGURA and Koichiro KONDO 41
6. Effect of Bulky 2,6-bis(spirocyclohexyl)-substituted Piperidine Rings in
Bis(hindered amino)trisulfide on Thermal Healability of Polymethacrylate networks
Motohiro AIBA, Takeaki Koizumi, Kazuaki OKAMOTO, Motoshi YAMANAKA, Michinari FUTAMURA,
Yuzo ISHIGAKI, Mitsuo Oda, Chihiro Ooka, Akira Takahashi, Hideyuki Otsuka 42

浸リン層の形成とめっき未析出の関係性

浅野成宏、三宅猛司、川瀬聡、田辺智亮、岡東寿明、玉田和寛、杉山周平、
加藤雅章、山口浩一、飯田浩史

Relationship between Formation of Phosphorized Layer and Uncovered Plating

Narihiro ASANO, Takeshi MIYAKE, Satoru KAWASE, Tomoaki TANABE, Kazuaki OKATO, Kazuhiro TAMADA, Shuhei SUGIYAMA, Masaaki KATO, Koichi YAMAGUCHI and Kouji IIDA

Abstract : A phosphate treatment of steel materials is generally performed to increase the lubricity. A subsequent heat treatment induces diffusion of phosphate in the surface of steel materials to give a phosphorized layer. In this study, a relationship between the formation of the phosphorized layer and uncovered plating in a chrome steel was investigated. Electron back scattered diffraction pattern analysis (EBSD) revealed that the phosphorized layer in the surface had a different structure from the bulk of steel materials having a martensite structure. The formation of the phosphorized layer gave deposition of chromium compounds in crystal grain boundary in the layer, resulting in the uncovered plating.

1. 緒言

リン酸塩処理は、金属の鍛造加工、引抜き加工、押し出し加工などにおいて、潤滑剤（石鹸）と併用することで塑性加工を容易にする役割として利用されている（図1）。浸リン層とは、鋼材の加工工程（リン酸塩処理→冷間鍛造→熱処理→亜鉛めっき）において、鋼材の強靭性を上げるための熱処理に伴いリン酸塩皮膜中のPが鋼材中に拡散した層を指す^{1),2)}。その浸リン層がめっき不良（めっき未析出）を引き起こしている事象が以前から問題となっていた。そこで本研究では、特にめっき未析出を引き起こしているクロム鋼材について調査し、浸リン層の形成とめっき未析出の関係性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

以下の3つの手順で調整したクロム鋼材試験片を準備し（図2）、電子線マイクロアナライザー（EPMA）、電子線後方散乱回折装置付超高分解能走査電子顕微鏡（SEM-EBSD）によって断面解析を行った^{3),4)}。断面試料作製方法は、樹脂包埋した試験片を耐水研磨紙で粗研磨し、イオンミリング装置により仕上げた。

試験片①「リン酸塩処理→冷間鍛造→熱処理」

試験片②「リン酸塩処理→冷間鍛造

→リン酸塩皮膜の剥離処理→熱処理」

試験片③「リン酸塩処理→冷間鍛造→熱処理

→電気亜鉛めっき」のめっき未析出部

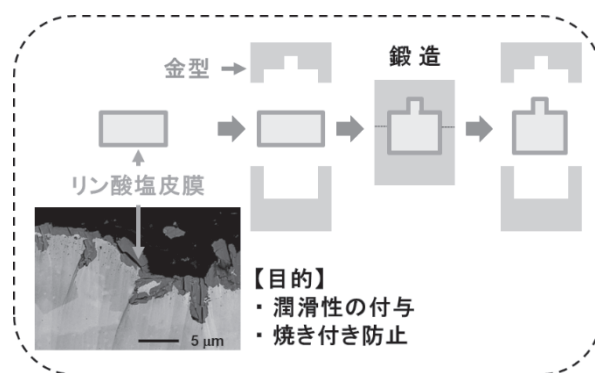


図1 リン酸塩皮膜の役割

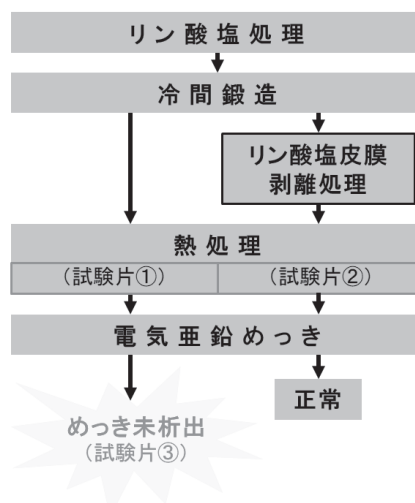


図2 試験片調整工程(クロム鋼材)

3. 結果と考察

リン酸塩皮膜が熱処理を伴い鋼材に与える影響を確認するため、試験片①、②の断面 EPMA マッピング分析を行った (図 3)。その結果、試験片①では、リン酸塩皮膜由来の P が鋼材表層から 20 μm 程度の深さまで拡散しており、この拡散層 (浸リン層) 中では Cr の偏在が認められた。一方、試験片②では浸リン層は認められず、また Cr は鋼材中に概ね一律に存在 (固溶) しており、Cr の偏在も認められなかった。これは、鋼材中に固溶していた Cr が、熱処理によって新たに固溶したリン酸塩皮膜由来の P と置換されることで、炭化クロムや酸化クロムとなって結晶粒界に析出したと考えられる。

さらに、試験片①の断面 SEM-EBSD 解析を行った結果、IPF (Inverse Pole Figure) マップからは、鋼材の結晶サイズ (等価円直径平均) が浸リン層 (4.8 μm) と鋼材内部 (0.9 μm) で大きく異なり、浸リン層の方が鋼材内部よりも 5 倍程度大きいことが確認され、また浸リン層は体心立方晶 (bcc) であることがわかった (図 4(a))。さらに、KAM (Kernel Average Misorientation) マップからは、熱処理によって形成したマルテンサイト組織特有のひずみが鋼材内部では認められたが、浸リン層では認められなかったことから (図 4(b))、拡散したリンは熱処理による結晶構造の変化を妨げることが示唆された。なお、今回使用した SEM-EBSD のデータベースには体心正方晶 (bct) が登録されていないため、代替として

体心立方晶 (bcc) を利用した。

通常、熱処理によってマルテンサイト変態を起こすと、炭素の強制固溶によりひずみが生じる。また、組織も熱処理前 (フェライト組織+パーライト組織) よりも微細になる⁵⁾。しかし、浸リン層ではこれらが認められない。その要因としては、前述のとおり、P の鋼材への拡散により鋼材中の Cr の固溶が阻害され、Cr が鋼材中の C と化合物を形成し析出することで、炭素含有量の低いフェライト組織になったと考えられる (図 5)。

次に、試験片③の断面から、めっき未析出部では浸リン層上に酸化スケールが確認され、さらにこの酸化スケール中及び浸リン層の結晶粒界に、クロム化合物 (スマット) が顕著に認められた (図 6)。このクロム化合物を含んだ酸化スケールの残存がめっき未析出の原因であり、クロム化合物のような不導体微粒子が存在している鋼材表層では、電気めっきにおいて正常に金属イオンの還元反応が起きず、めっき未析出をもたらしたと考えられる。本来、スマットや酸化スケールなどの不導体はめっき前処理において取り除くが、前述の通りクロム化合物が酸化スケール中及び鋼材表層から数μm の深さに至るまで存在している場合、めっき前処理においてもめっき析出性の優れた表面改質は困難であると考えられる。このため、「浸リン層の形成=クロム化合物の析出」であることから、浸リン層の形成を防ぐこと、すなわち熱処理前においてリン酸塩皮膜の剥離工程を追加することがめっき未析出の対策につながると示唆された。

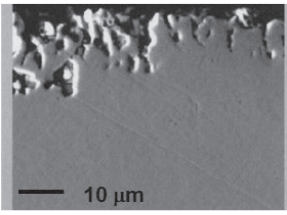
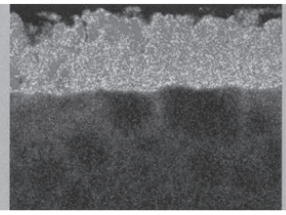
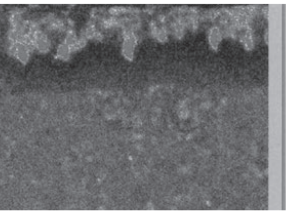
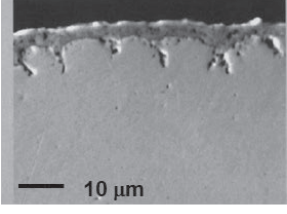
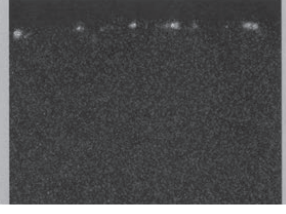
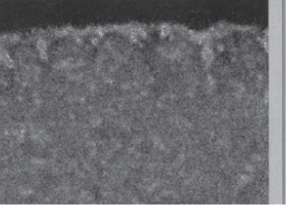
	SEM写真	P	Cr
試験片①: リン酸塩皮膜 剥離処理_無			
試験片②: リン酸塩皮膜 剥離処理_有			

図3 試験片①、②の断面EPMAマッピング分析

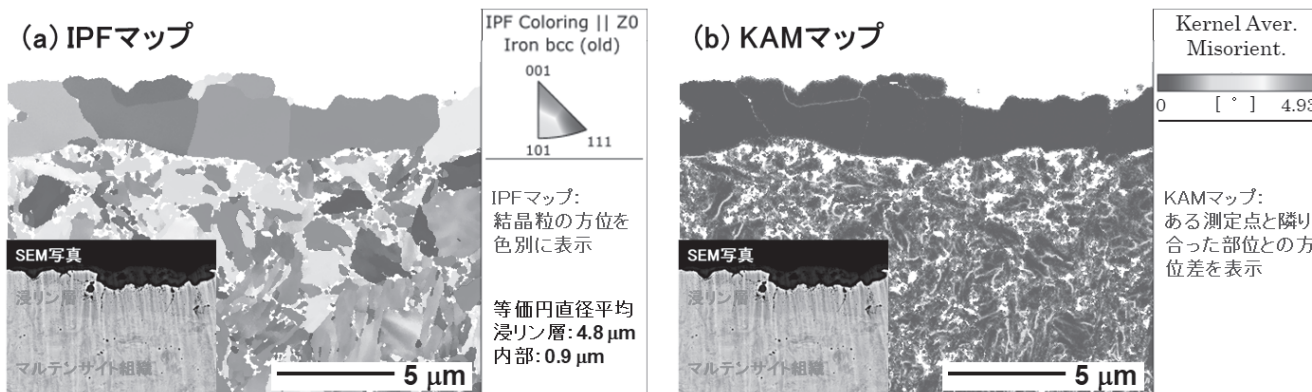


図4 試験片①の断面SEM-EBSD解析
(a) IPFマップ、(b) KAMマップ

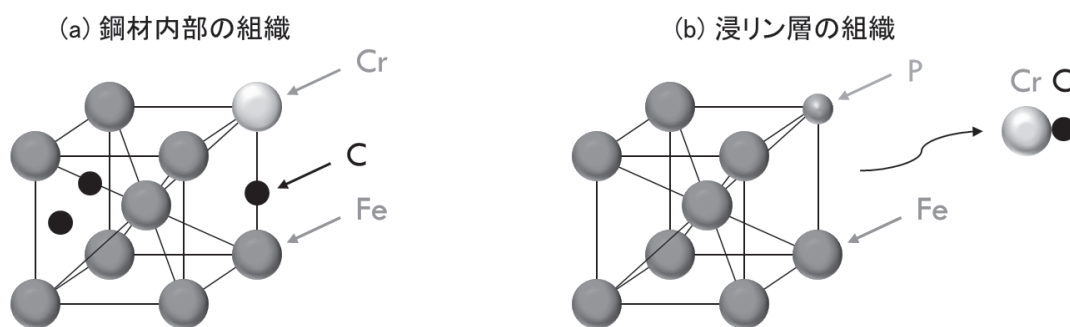


図5 浸リン層の組織考察

- (a) 鋼材内部の組織は熱処理により体心立方晶「bcc」の隙間にCが固溶した体心正方晶「bct」（マルテンサイト組織）となる。
- (b) 浸リン層の組織はフェライト組織であると考えられる。CrがPに置換されることで、Crと鋼材中のCが化合物となり、結晶粒界に析出したと考えられる。

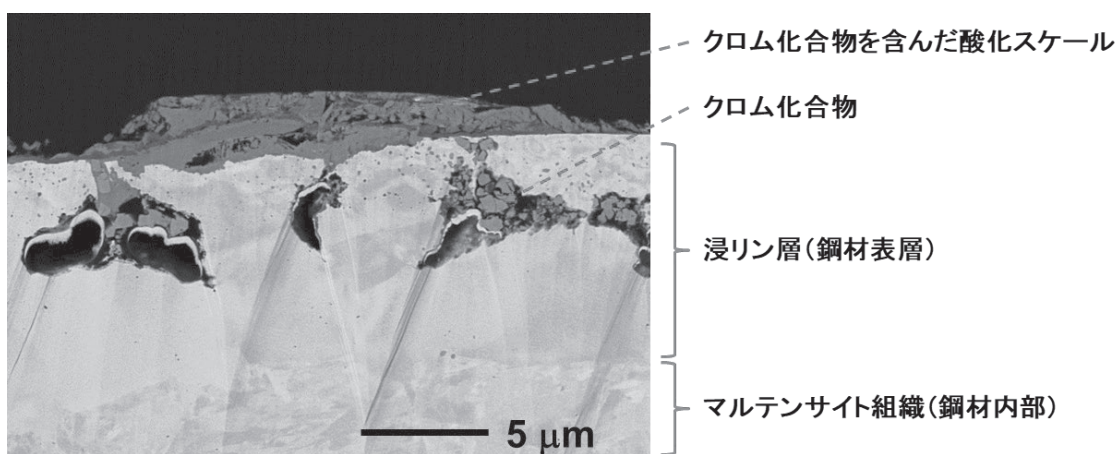


図6 試験片③の断面写真

4. 結 言

クロム鋼材における、浸リン層の形成とめっき不良(めっき未析出)の関係性をEPMA、SEM-EBSDを用いて調べた結果、以下のような事実が明らかになった。

- (1) クロム鋼材にリン酸塩皮膜が残存した状態で熱処理すると、鋼材表層に浸リン層(深さ20 μm程)が形成され、またクロム化合物が浸リン層の結晶粒界に存在していた。さらに、浸リン層は鋼材内部のマルテンサイト組織とは異なる結晶組織を呈していた。加えて、めっき後においてめっき未析出が一部認められ、その部位にはクロム化合物を含んだ酸化スケールが確認された。
- (2) リン酸塩皮膜を剥離し、その後熱処理すると浸リン層の形成は認められなかった。さらに、クロム化合物の析出も認められず、めっき未析出は起きなかった。

以上の結果を踏まえ、浸リン層の形成からめっき未析出の発生までのメカニズムを以下に示す。

リン酸塩皮膜由来のPが熱処理によって鋼材へ拡散することで鋼材中に固溶していたCrがPに置換され、Crが鋼材中のCと化合物を形成し結晶粒界に析出したと考えられる。それゆえに浸リン層では、炭化クロムの析出に伴いCの欠乏が生じたことから、マルテンサイト変態を起こさず、炭素含有量の低いフェライト組織になったと推察される。そして、クロム化合物が酸化スケール中及び鋼材表層から数μmの深さに至るまで存在していると、酸化スケールやクロム化合物(スマット)を除去する役割であるめっき前処理において、それらが困難であり、めっき析出性の優れた表面改質が十分に行われなかったことから、めっき未析出につながったと考えられる。したがって現在のところ、めっき未析出の対策としては熱処理前においてリン酸塩皮膜の剥離処理が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 船見国男、清水秀治、谷本勝、江藤元大：材料，**43**[484]，pp. 29-35(1994)
- 2) 山根茂洋：神戸製鋼技報，**59**[1]，pp. 63-66(2009)
- 3) 横江大作：まてりあ，**60**[10]，pp. 645-652(2021)

- 4) 横江大作：まてりあ，**60**[12]，pp. 793-799(2021)
- 5) 図解入門 よくわかる最新熱処理技術の基本と仕組み [第3版]，秀和システム(2016)

不連続繊維強化樹脂における等価介在物法の物性予測精度

近藤光一郎、名倉あずさ、谷口智

Prediction Accuracy of Equivalent Inclusion Method in the Discontinuous Fiber Reinforced Thermoplastics

Koichiro KONDO, Azusa NAGURA and Satoshi TANIGUCHI

Abstract : Recently, it is expected that fiber reinforced thermoplastics (FRTP) will be applied to mass-produced automobiles, due to their excellent formability, productivity, and recyclability. Fiber orientation, length distribution and volume contents are relevant to the mechanical properties of FRTP injection-molded components. Moreover, the variation in fiber orientation leads to anisotropy of mechanical properties. We investigated the prediction accuracy of equivalent inclusion method in the discontinuous fiber reinforced thermoplastics. The prediction accuracy of the analysis decreased as the cutting angle of the specimen increased. We examined fiber length distribution and volume contents of specimen. Subsequently, we found that fiber volume contents and length distribution is ununiform in the specimen and fiber volume contents affected Young's modulus more than fiber length distribution. Adding fiber volume contents to the finite element model improved the accuracy of the analysis.

1. 緒言

熱可塑性樹脂を母材とした不連続繊維強化樹脂は成形性・生産性・リサイクル性に優れているため、量産型自動車への本格適用が期待されている¹⁾。不連続繊維強化樹脂は繊維配向、繊維含有率、繊維長などが機械特性と密接な関係にあることが知られている²⁾。特に繊維配向は機械特性の異方性に影響を与えることが分かっている³⁾。そのため、不連続繊維強化樹脂の機械特性を理解するためには繊維配向を正確に把握することが重要であり、これに関する多くの研究報告がある³⁾⁻⁵⁾。樹脂に内含された繊維の配向観察を行う場合は光学顕微鏡による表面観察やX線CT装置による非破壊観察が一般的である⁶⁾⁻⁸⁾。また、CAEの発達により成形品を直接観察しなくても樹脂流動解析を用いることで理論計算から成形品中の繊維配向を予測することもできる⁹⁾。さらに昨今では、繊維配向など樹脂に内含される繊維の状態を考慮した不連続繊維強化樹脂の物性予測が可能なマルチスケール解析と構造解析を連成させることでより詳細な不連続繊維強化樹脂の物理的な挙動を計算することが可能となってきた^{5), 10), 11)}。これに伴いマルチスケール解析の代表的な理論である均質化法に関する研究も活発に行われている¹²⁾⁻¹⁴⁾。しかしながら、マルチスケール解析の物性予測精度を詳細に報告した研究事例は少なく、実際の製品設計にマルチスケール解析を導入するためには現状の解析精度を把握する必要がある。そこで本研究ではガラス繊維（以下、GF）強化樹脂を用いた射出成形品から様々な繊

維配向におけるヤング率を実測より取得し、マルチスケール解析から算出された物性の予測精度の確認および精度向上の検証を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材料とダンベル試験片

GF33wt%含有のPA66 レオナ 1300G(旭化成製)を使用し、射出成形にて150×150×t2.0 mmの平板を作製後、樹脂流動方向(以下、MD方向)と試験片のなす角が θ となるダンベル試験片を切り出した(図1)。なお、切り出し角度 θ は0, 30, 45, 60, 70, 80, 90 degの7パターンである。

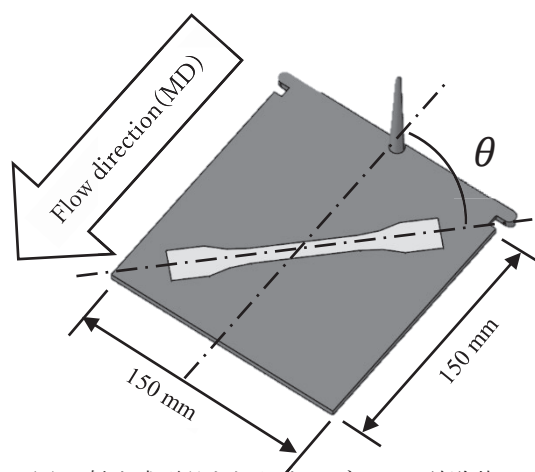


図1 射出成形品と切り出しダンベル試験片のイメージ

2.2 引張試験

引張圧縮試験機 SDW-2003-R3(今田製作所製)を用いてダンベル試験片の引張試験を各切り出し角度においてN=3で行い、ヤング率の平均値を算出した。なお、試験片

にはひずみゲージ FLA-10-11-1LJC (東京測器研究所製) を接着し、引張速度は 36 mm/min で試験を実施した。

2.3 繊維配向解析

X 線 CT 装置 inspeXio SMX-225CT FPD HR (島津製作所製) を用いてダンベル試験片の繊維配向観察を実施した。観察はダンベル試験片の中央部おおよそ 5×5 mm の範囲で行った。さらに得られた 3D 画像から画像解析ソフト VGSTUDIO MAX ver2.2 (VOLUME GRAPHICS 製) を使用して繊維配向解析を厚み方向に 410 点実施した。なお、X 線 CT 装置による繊維配向観察および解析は切り出し角度 0 deg のダンベル試験片のみで行い、そこから得られた繊維配向テンソルを解析ソフト上で座標変換し、0 deg 以外の切り出し角度における繊維配向テンソルを取得した。図 2 に解析例として切り出し角度 0 deg における MD 方向の繊維配向解析結果を示す。この配向情報はマルチス

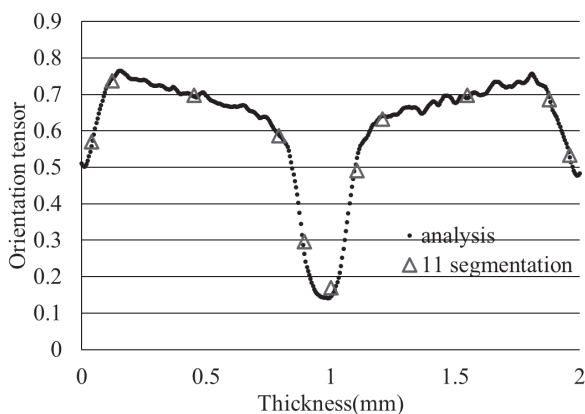


図 2 繊維配向テンソルの解析例 (切り出し角度 0 deg)

ケール解析で使用する。そのため、解析で使用する配向テンソルの値と画像解析結果の誤差が極力小さくなるようにセグメントの幅を決めて計 11 点 (図 2 「11 segmentation」) とした。なお、他の配向テンソルについても同様の処理を行った。

2.4 繊維長測定

ダンベル試験片の一部を電気炉で強熱し、樹脂を熱分解して GF を回収した。分散媒にはエタノールにポリアクリル酸ジュリマー AC-10SH (東亜合成製) を溶解したものを使用した。この分散媒に回収した繊維を投入し、分散液を作製後、透明なガラス板に撒布し、分散媒を乾燥させることで測長用のサンプルを作製した。フラットベッドスキャナ GT-X980 (EPSON 製) と画像解析ソフト WinROOF2015 Ver3.8.1 (三谷商事製) を用いてスキャナ法^{15), 16)}で約 3000 本の測長を行った。その結果、重量平

均繊維長は 0.36 mm であった。また、繊維のアスペクト比を算出するため、GF の直径を電子顕微鏡 JSM-7900F (日本電子製) で測定したところ直径は約 19 μm であった。

3. マルチスケール解析によるヤング率の算出

3.1 材料物性ファイルの作成

構造解析に用いる材料物性ファイルはマルチスケール解析ソフト Digimat 2021.3 (MSC Software 製) のリバースエンジニアリング機能を有した Digimat-MX を使用しパラメータ同定を行った。パラメータ同定は切り出し角度 0, 30, 45, 90 deg のヤング率の実測値と 2.3, 2.4 項から得られた結果を基準とし、PA66 の物性値を解析データベースの値で固定し、GF の物性値を同定した。(表 1)。

表 1 Digimat-MX によるパラメータ同定結果

材料	ヤング率(GPa)	ポアソン比	アスペクト比
PA66	2.9	0.38	-
GF	98.4	0.21	29.63

3.2 構造解析によるヤング率の算出

使用する解析モデルはサイズ 1.0×1.0×2.0 mm の直方体でメッシュ総数は厚み方向に 11 メッシュである。各メッシュの厚みは 2.3 項で行った配向テンソルのセグメントを算出した際のサンプル点数に合わせた厚みとしており、HyperMesh 2021.1 (ALTAIR 製) にて作成した (図 3)。

解析モデルの境界条件として X 軸方向に強制変位を与え、残りの各接点については引張荷重による解析モデルの体積変化が再現する拘束条件を付与した。その後、Digimat の総合プラットフォーム GUI である Digimat-RP を使用し、簡易解析モデル各層に 3.1

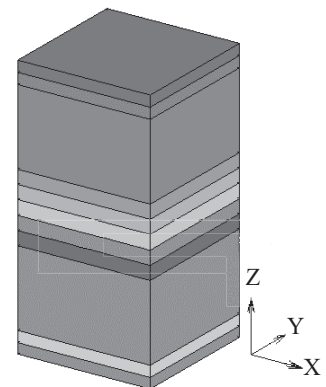


図 3 簡易解析モデル

項から得られた材料物性ファイルと配向テンソルを入力した。なお、簡易解析モデル各層における繊維の情報は繊維配向のみ 2.3 項の結果を反映し、繊維含有率およびアスペクト比は各層で大きな変化はないと仮定し、繊維含有率は公称値、アスペクト比は Digimat-MX のリバースエンジニアリングから得られた表 1 の値を全層に入力した。材料物性情報を入力後、Digimat-RP のデフォルトの設定を使って解析を実行し、得られた結果からヤング率

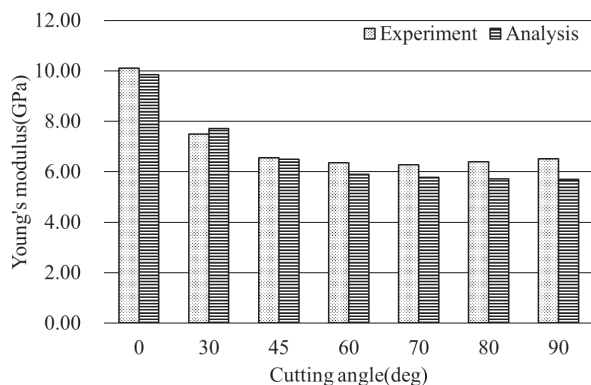


図 4 ヤング率の実測値と解析結果

を求めた (図 4)。図 4 から実測と解析結果の誤差は切り出し角度が小さい範囲では良好であるが、切り出し角度が 45 deg を超えると誤差が大きくなることが分かった。また、実測のヤング率は 0 から 70 deg まで減少しその後、微増しているのに対し、解析結果は 90 deg まで減少しており、各切り出し角度に対するヤング率の傾向も一致していないといえる。

3.3 繊維含有率およびアスペクト比の調査

上述したように不連続繊維強化樹脂は繊維配向、繊維含有率、繊維長などが機械特性と密接な関係にある。3.2 項で行った構造解析によるヤング率の予測では厚み方向の繊維配向のみを考慮し、繊維含有率およびアスペクト比は全層に同一の値を入力した。そのため、この仮定が正しいか確認するため調査を行った。まず、繊維含有率は繊維配向を算出するために X 線 CT 装置から取得した 3D 画像を利用し、VGSTUDIO MAX で試験片各層の繊維含有率を繊維配向と同様の方法で算出した (図 5)。その結

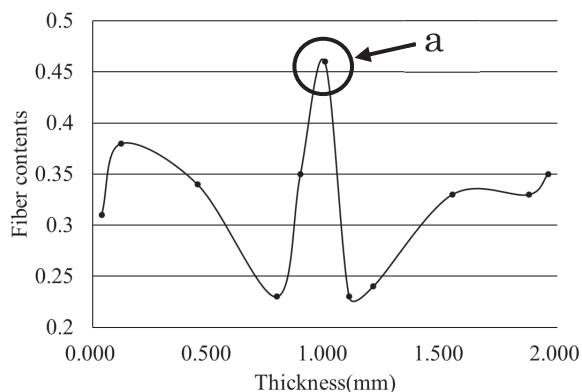


図 5 試験片各層における繊維含有率

果、成形品中の繊維含有率は各層で不均一であることが分かった。さらに厚み方向の詳細な繊維含有率を解析結果から確認したところ局所的に繊維含有率が 50% を超え

る箇所もあった。また、アスペクト比に関しては瀬戸らの先行研究から繊維含有率と同様に厚み方向に不均一になっていることが報告されている¹⁷⁾。

3.4 繊維含有率とアスペクト比がヤング率に及ぼす影響

3.3 項から繊維含有率およびアスペクト比が各層で不均一であることが分かった。また、ダンベル試験片の切り出し角度が増えるにつれて成形品中央部

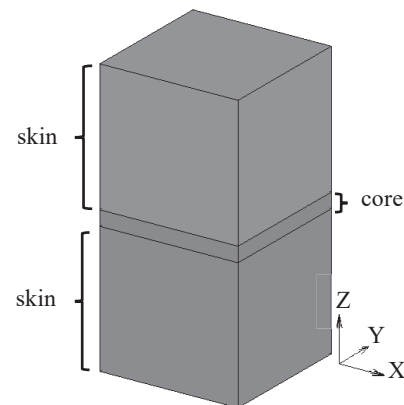


図 6 skin/core/skin 簡易モデル

(コア層)の繊維配向は引張方向に向く。よって、図 4 に示した切り出し角度 70deg から 90deg におけるヤング率の微増は切り出し角度が増えるにつれてコア層の繊維の応力が増加したためと考えられる。また、実測と解析結果の差は切り出し角度が増えるにつれて大きくなることから、この原因は解析モデルのコア層に入力した物性情報が実際の試験片の状態と乖離があるためと推測できる。そこでコア層の繊維含有率とアスペクト比がヤング率に及ぼす影響を調査した。まず、X 線 CT の繊維配向解析結果をもとにスキン層/コア層/スキン層の 3 層を表現した簡易解析モデルを作成し (図 6)、Digimat-MX のリバースエンジニアリングから得られたアスペクト比 (表 1) と公称値の繊維含有率 33wt% を全層の基準値としてそこからコア層の各パラメータを変更した解析を 3.2 項で行った解析と同じ拘束条件で実施した (表 2a)。さらにコア層の厚みを半分 (0.108 mm から 0.054 mm) にすることで試験片に内含される繊維の局所的な変化がヤング率に与える影響についても併せて検討を行った (表 2b)。その結果、今回のケースではアスペクト比より繊維含有率の方がヤング率に大きな影響を与えることが分かった。また、表 2b からアスペクト比の変化はほとんどヤング率に影響を与えないのに対し、繊維含有率はコア層が半減したにもかかわらず約 6.3% の変化を示した。このことから繊維含有率は局所的に変化した場合でもヤング率に大きな影響を与えることを示唆している。これはコア層だけでなく製品の厚みを構成する各層の繊維含有率とその配向がヤン

グ率に影響を与えることを表している。

表 2a コア層の各パラメータを変更した際のヤング率
(コア層=0.108 mm)

アスペクト比	繊維含有率 [wt%]	予測されたヤング率[GPa]	変化率[%]
29.63	33	6.04	-
59.26	33	6.09	0.9
29.63	66	6.77	12.0

表 2b コア層の各パラメータを変更した際のヤング率
(コア層=0.054 mm)

アスペクト比	繊維含有率 [wt%]	予測されたヤング率[GPa]	変化率[%]
29.63	33	5.76	-
59.26	33	5.79	0.5
29.63	66	6.13	6.3

3.5 各層の繊維含有率を考慮したヤング率の算出

以上のことから 11 層から成る解析モデル (図 3) の各層に図 5 に示す局所的に高い含有率を示したコア層 (図 5a 部) 以外の繊維含有率の実測値を入力し、a 部の繊維含有率のみ調整することで解析の予測精度が向上するか確認した。図 7 はコア層に繊維含有率 70wt%を使用したヤング率の予測結果を図 4 に追加したものである。この結果から成形品の各層の厚みを再現した構造解析モデル

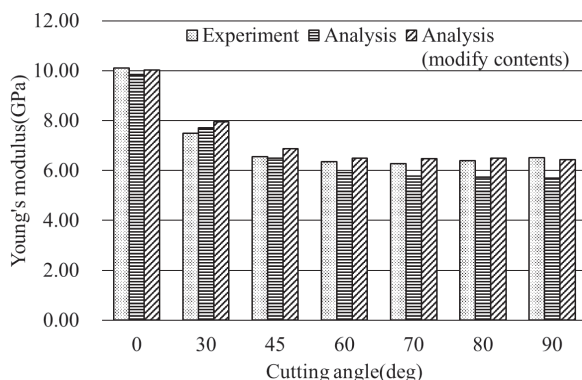


図 7 各層の繊維含有率を考慮したヤング率

を作成し、各層の繊維配向や繊維含有率を考慮することで予測精度が向上することが示唆された。

4. 結言

本研究ではマルチスケール解析から算出された物性の予測精度の確認および精度向上の検証を行った。その結果、通常のマルチスケール解析では切り出し角度が増えるにつれて精度が低下する傾向を示した。また、試験片に内含される繊維の含有率およびアスペクト比が各層で異なっていることが分かった。さらにスキン層/コア層/スキン層の 3 層を表現した簡易解析モデルで検証した結

果、繊維含有率は局所的に変化した場合でもヤング率に大きな影響を与えることが分かった。そのため、成形品各層の繊維含有率を解析モデルの各層に反映することで予測精度が向上することが示された。

参考文献

- 1) 金・荒尾・谷口・西脇・平山・中村・川田; 第 5 回日本複合材料会議, 1C-07 (2014)
- 2) F. Wittemann, L. Kärger, F. Henning; *Composites Part C*, **5**, 100152 (2021)
- 3) J. Cathelin, M. Guingand, J.-P. de Vaujany, L. Chazeau; *International Gear Conference 2014: 26th-28th August 2014*, pp. 138-147 (2014)
- 4) L. V. Pastukhov, L. E. Govaert; *Int J Fatigue*, **143**, 105982 (2021)
- 5) L. Quagliato, Y. Kim, J. Henrique Fonseca, D. Han, S. Yun, H. Lee, N. Park, H. Lee, N. Kim; *Mater. Des.*, **190**, 108569 (2020)
- 6) 山下・野々村・山田敏郎; 成形加工, **13**[6], pp. 400-407 (2001)
- 7) 飯田・近藤・岡本; 成形加工, **25**[5], pp. 220-224 (2013)
- 8) 岡田・中野; 成形加工, **27**[4], pp. 134-136 (2015)
- 9) 小西・中野; 成形加工, **7**[2], pp. 108-111 (1995)
- 10) 須田・黒崎・岩沢・黒岩・今嶋・井上; 成形加工, **32**[9], pp. 321-324 (2020)
- 11) 松岡・井上・高島; 高分子論文集, **48**[3], pp. 151-157 (1991)
- 12) S. M. Mirkhalaf, E. H. Eggels, T. J. H. van Beurden, F. Larsson, M. Fagerström; *Composites Part B*, **202**, 108388 (2020)
- 13) S. M. Mirkhalaf, T. J. H. van Beurden, M. Ekh, F. Larsson, M. Fagerström; *Int. J. Mech. Sci.*, **219**, 107097 (2022)
- 14) 神田・福本; 成形加工, **27**[4], pp. 143-150 (2015)
- 15) Terada, M., Yamanaka, A., Kimoto, Y., Shimamoto, D., Hotta, Y., Ishikawa, T.; *Adv. Compos. Mater.*, **27**[6], pp. 605-614 (2018)
- 16) 近藤・名倉; 成形加工, 成形加工シンポジウム'18 予稿集, pp. 273-274 (2018)
- 17) 瀬戸・田中・山辺; 成形加工, **28**[12], pp. 501-507 (2016)

CFRP 積層板の破壊形態に関する研究

深谷聡、二村道也、田中優奈、夏目勝之、毛利猛

Study on Destruction Form of CFRP Laminates

Satoshi FUKAYA, Michinari FUTAMURA, Yuuna TANAKA, Masayuki NATSUME and Takeshi MOHRI

Abstract : This study experimentally investigated the characteristics of destruction form when various loads were applied to CFRP. The destruction form was observed by applying static tensile load, fatigue tensile load, bending load, torsional load and impact load to the CFRP laminates. Fluorescent penetrant inspection was used for the observation method. As a result, it was found that when a tensile load is applied to the circular hole, splitting remarkably occurs starting from the stress concentration part, and when a bending load is applied to the circular hole, the destruction occurs from the compression side. Also, when a torsional load was applied, delamination occur before surface damage occur. When an impact load was applied, matrix cracks and delamination were connected and occur inside CFRP. It suggested that the signs and the cause of destruction can be understood by knowing the destruction mode of CFRP.

1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は比強度、比剛性に優れていることから近年、航空機や自動車さらにはレジャー・スポーツ用品等幅広い製品に使用されている。特に軽量化が厳しく要求されるドローンでは構造部材に CFRP が多用されるなど用途は拡大傾向にある。CFRP はプリプレグと呼ばれる炭素繊維に樹脂を含浸させたシートを積層し、熱と圧力を加えることで成形される。そのため様々な負荷が CFRP に加わると層と層の間において剥離が生じ (層間剥離)、そこを起点として最終的な破壊に至ることがある¹⁾。この層間剥離はトランスバースクラックと呼ばれる微視的損傷を起因として発生する場合がある。トランスバースクラックは破断に至るかなり早い前段階から発生するため、製品設計においてはこの初期損傷である微視的損傷の発生強度を一つの指標としている^{2),3)}。すなわち、設計時において安全率を過大に取っているため CFRP の最大の特徴である「軽い」という長所が十分に活かされていないのが現状である。逆に、このことは CFRP 製品のさらなる軽量化に繋げる余地が残されているということでもあり、微視的損傷がどのように発生、進展し最終的な破壊に影響を及ぼすのか把握することで CFRP 製品をより軽量化することが可能となりうる。また、破壊形態を知ること、CFRP 製品が破壊に至った際の原因究明に繋がる可能性もある。以上の観点か

ら本研究では様々な負荷を CFRP に加え、その破壊形態を把握するための基礎的実験を行ったので結果を報告する。

従来の報告では微視的損傷の主な観察方法として超音波や X 線などを用いた手法が取られてきた^{4),5)}。しかし、超音波による観察では表面近傍に不感帯と呼ばれる探傷困難な領域が存在するため損傷の全体像を把握するには熟練の技術が必要であった。さらに X 線による観察では造影剤を必要とするなどの機器の特性上、微視的損傷を迅速かつ詳細に観察するには困難を要した。そこで、本研究では検査法として従来法に比べて比較的安価で簡便、なおかつ詳細に微視的損傷の観察が可能な蛍光浸透探傷検査法⁶⁾を用いた。

また、試験片は実際の製品では円孔等の孔開け加工が施され、そこから応力集中によって破断が起こることが想定されるため、衝撃用に用いた試験片を除き、試験片中央に円孔をあけて試験に供した。

2. 実験方法

2.1 試験片

CFRP 製品の多くは表層が平織材で内部が一方向材の積層構成で成形されている。表層が平織材である主な理由は孔開け加工時にバリの発生を抑えるためである。そこで、本研究では図 1 に示す通り表面 1 層が平織材で、内部 11 層が 0° 及び 90° の一方向材で成形された CFRP

積層板（茨木工業社製）を用いた。試験片幅は12 mmの短冊状で、厚さは3.2 mmを標準とした。ただし、試験機の測定範囲の制約から一部の試験で幅12 mm、厚さ1.0 mmの短冊状試験片を使用した。厚さ1.0 mmの試験片の積層構成は表層1層が平織材で内部3層が0°及び90°の一方向材である。

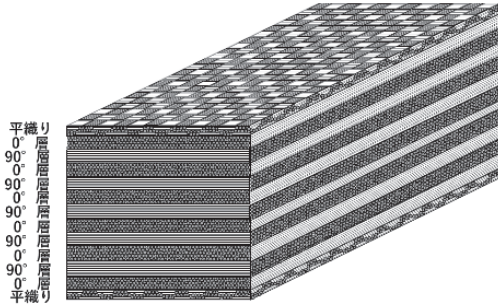


図1 本研究で使用した代表的な試験片の積層構成

2.1.1 静的引張試験及び疲労試験

試験片は厚さ1.0 mmのCFRP積層板にφ7の円孔を開けて使用した。静的引張試験は万能材料試験機（AG-250kNplus:島津製作所社製）を用いて試験速度5mm/minで行った。その結果、破断荷重は5.4 kNであり、この結果を参考にして疲労試験を行った。疲労試験はサーボパルス疲労試験機（EHF-LB5kN:島津製作所社製）を用いて最大負荷荷重4.5 kN及び4.0 kN、応力比0.1、周波数10Hzとして試験を実施した。

2.1.2 静的曲げ試験

試験片は厚さ3.2 mmのCFRP積層板にφ5の円孔を開けて使用した。試験は実製品の負荷の加わり方に近い4点曲げ試験で行った。試験は万能材料試験機（AG-50TB:島津製作所社製）を用いて5 mm/minで行った。押し金具径、支点間距離等はJIS K 7074に準じて実施した。破断荷重は924 Nであり、この結果を参考にして602 N及び802 Nで負荷を停止し、試験片に生じた損傷を観察した。

2.1.3 ねじり試験

試験片は厚さ3.2 mmのCFRP積層板にφ5の円孔を開けて使用した。万能材料試験機（インストロン4505型:インストロン社製）に付属されているねじり機構にトルク計を接続し、無負荷から3.9 N・mまで5サイクル負荷を加え、試験片の損傷形態の観察を行った。また、φ5の円孔を開けた厚さ1.0 mmの試験片に対して破断するまでねじり負荷を加えた試験も行った。

2.1.4 衝撃試験

試験片は厚さ3.2 mmの円孔無しのCFRP積層板を使用した。衝撃試験はデュポン落錘衝撃試験機を用い、錘の質量1 kg、ストライカ直径3.17 mm、高さ300 mmの条件で衝撃負荷を試験片に加えた。

2.2 損傷の観察

本研究におけるCFRPの損傷の観察は、水洗性蛍光浸透探傷検査法を用いた。浸透液は水洗性蛍光浸透液（F-4A-WE プラス:栄進化学社製）を使用し、洗浄は水道水の流水による圧力にて行った。現像処理及び乾燥処理は、現像剤を用いず市販のドライヤーを使用して浸透液を熱膨張させるとともに試験体の乾燥を行う無現像法とした⁷⁾。観察は暗室においてブラックライト（92B-BL:電通産業社製）を光学顕微鏡の斜め上方から照射した。この際、試験体面における紫外線強度が1000 μW/cm²以上であることに留意した。

3. 結果と考察

3.1 静的引張試験及び疲労試験

静的引張試験後の破壊の外観、疲労試験後の破壊及び損傷の外観を図2に示す。図2(a)は静的引張試験後の試験片円孔部周辺の外観である。図2(b)が最大負荷荷重値4.5 kNで疲労試験を行い23047サイクルで破壊した後の試験片円孔部近傍の外観である。また、図2(c)は最大負荷荷重値4.0 kNで100万サイクル疲労試験を行った後の試験片円孔部の損傷外観である。

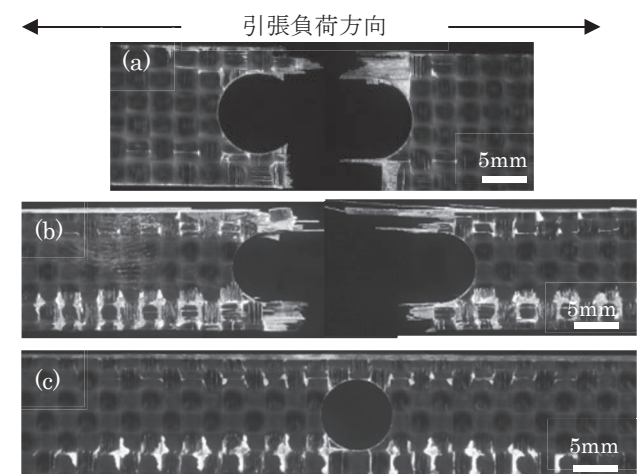


図2 静的引張負荷及び疲労負荷を加えた試験片の円孔部近傍の外観

(a) 静的引張試験後、(b) 疲労試験破断後、(c) 100万サイクル疲労負荷後

蛍光色（図中では白色部）を発している箇所が微視的損傷であり、引張荷重方向と平行方向のクラックがスプリットティング、直交方向のクラックがトランスバースクラックである⁸⁾。静的引張試験後と疲労試験後の試験片の破断形態を比較すると微視的損傷の発生形態の違いが確認できる。静的引張試験後の試験片を観察すると試験片円孔部周辺のみ損傷しているのに対し、疲労荷重が加わるとスプリットティング等の微視的損傷が円孔部を起点として引張方向の円孔直径の5倍程度の距離まで確認される。このことから、微視的損傷の発生状況により静的引張りによる破断か疲労荷重による破断かを判別できる可能性がある。

3.2 静的曲げ試験

4点曲げ試験の試験後の観察結果を図3に示す。

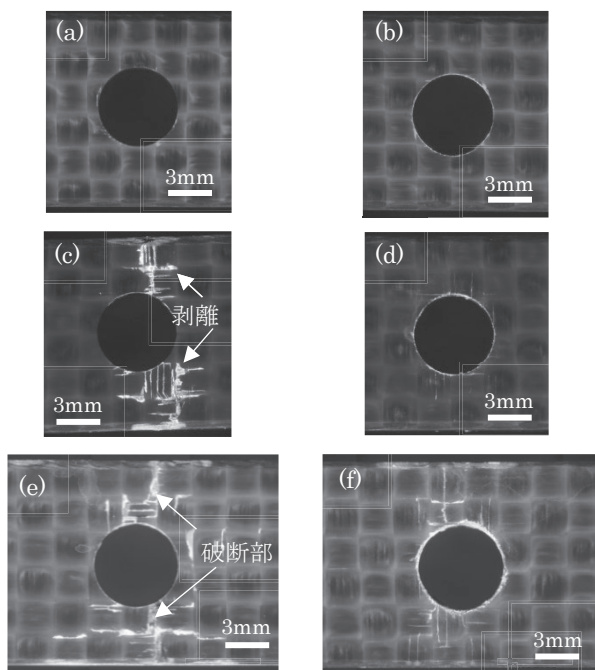


図3 4点曲げ荷重による試験片円孔部の破壊外観

(a)圧縮側(602 Nで停止時)、(b)引張側(602 Nで停止時)
(c)圧縮側(802 Nで停止時)、(d)引張側(802 Nで停止時)
(e)圧縮側(924 Nで破断時)、(f)引張側(924 Nで破断時)

破断に至る前段階で荷重を停止した試験片(図3(a)～(d))を観察すると602 Nでは圧縮側と引張側両方とも損傷が見られなかった。一方、802 Nでは引張側の円孔部周辺ではほとんど微視的損傷が観察されていないが圧縮側では顕著な表層部剥離が生じていることが分かる。このことから、先に圧縮側から損傷が生じると考えられる。

破断後の試験片(図3(e)と(f))を観察すると円孔部の応力集中部から破断が生じていることが分かる。圧縮側及び引張側両方で表層部の剥離が見られたが、その特徴点を見出すことはできなかった。

3.3 ねじり試験

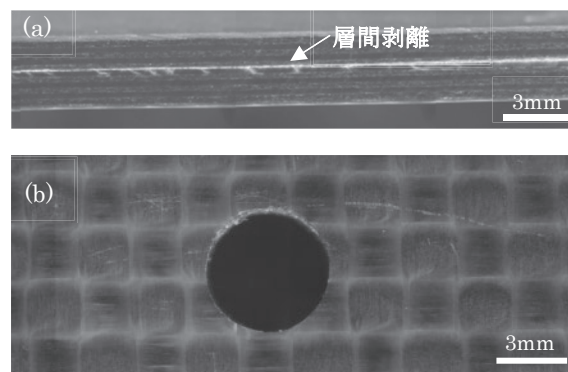


図4 ねじり荷重を加えた試験片の損傷外観

(a)試験片側面、(b)試験片表面

図4にねじり荷重を加えた後、除荷して損傷の発生形態を確認した試験片円孔部近傍の外観を示す。CFRP積層板にねじり荷重を加えると、表面に損傷が発生する前に層間剥離が先に発生することを確認した。この層間剥離はほぼ試験片の厚さ中心部で生じており、表面から観察することができないため、実製品でねじりによる損傷が発生しているか否かを判別するには、層間剥離の検出に効果的な超音波による検査等を用いる必要があると考える。図5に破断するまで荷重を加えた後の試験片の破壊外観を示す。

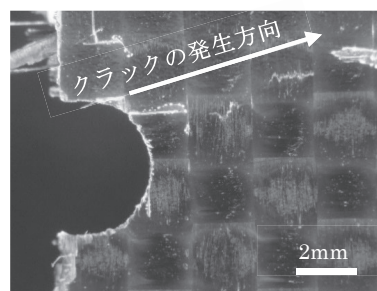


図5 ねじり破断後の破壊外観

表層部において斜め方向にクラックが生じている様子が確認できた。図2のように引張による微視的損傷はおおよそ引張荷重方向に平行方向に生じているのに対し、ねじり荷重では破断による損傷が斜め方向に発生していく

ことが特徴点として挙げられる。

3.4 衝撃試験

図6に衝撃負荷部の損傷外観を示し、図7に図6(a)内のA-A断面の様子を示す。

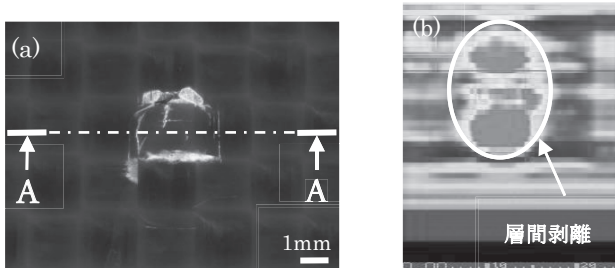


図6 衝撃負荷部における損傷形態

(a) 衝撃部表面、(b) 超音波探傷による衝撃部のCスコープ（層間剥離を試験片表面側から観察した平面画像）

図6より CFRP 積層板に衝撃負荷を加えると衝撃点を中心にはほぼ円形の剥離が表面及び内部に発生することが確認できた。これは衝撃試験におけるストライカ先端が球状になっているためであると考えられる。

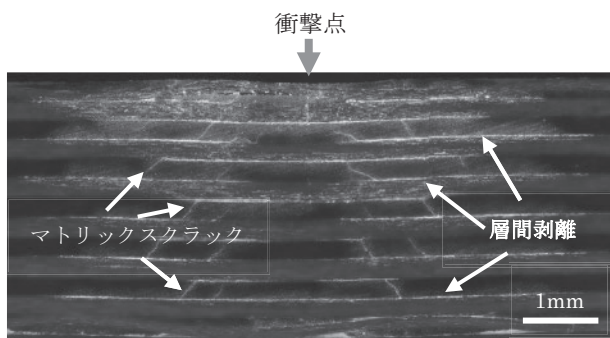


図7 図6(a)のA-A断面の損傷

その衝撃箇所直下の断面（図7）の様子を観察すると衝撃点を中心にマトリックスクラックや層間剥離がカタカナのハの字状に発生している。さらには、層間剥離に接続してマトリックスクラックが生じている。このことから、衝撃の負荷がマトリックスクラック及び層間剥離を形成しながら順次、衝撃点から裏面へ伝播していくものと考えられる。図7は二次元の画像であるが図6(b)の超音波画像を考慮すると、実際には損傷は概ね衝撃点を起点とした円錐形状であることが推測される。

4. 結言

本研究では静的引張試験、疲労試験、静的曲げ試験、ねじり試験、衝撃試験を行い、CFRP 積層板の破壊形態を蛍光浸透探傷検査法により観察した。その結果、各種負荷において下記のような特徴のある破壊を把握できた。

1. 円孔部に引張の負荷が加わると、応力集中部を起点としてスプリッティングが発生し、繰り返し負荷によって進展していく。
2. 円孔部に曲げの負荷が加わると、圧縮側から微視的損傷が生じる。
3. ねじり負荷が加わると、表面損傷が発生する前に層間剥離が生じる。
4. 衝撃の負荷が加わると CFRP 内部でマトリックスクラックと層間剥離が接続して発生及び進展していく。

目視では観察困難な表面の微視的損傷を蛍光浸透探傷検査法で観察することにより破壊の原因を知る手掛かりとなる情報が得られることが分かった。表面と内部の損傷が密接に関連していることから検査時においては表面探傷と超音波探傷などの内部探傷法を併用して検査を行うことが重要である。また、本研究ではそれぞれ単独負荷での損傷形態を観察したが、実際の製品では様々な負荷が混在することが想定され、複合的な負荷が加わった際の破壊形態を解明する必要があると考えられる。また、各種負荷についてサンプル数を増して更なる実験を行い特徴点の精査を行う必要がある。

参考文献

- 1) 永井功, 田中利光, 松川真美, 小牧和夫, 北條正樹; 材料 **45** [7] pp. 792-798 (1996)
- 2) 小林訓史, 荻原慎二, 武田展雄; 材料システム **19** pp. 15-21 (2000)
- 3) 山口晃司, 金原勲; 材料システム **21** pp. 27-39 (2003)
- 4) 荻原慎二, 小林昭, 田中知樹; 日本機械学会論文集 (A編) **63** [611] pp. 1505-1510 (1997)
- 5) 吉村彰紀; 非破壊検査 **66** [7] pp. 289-294 (2017)
- 6) 深谷聡, 児島澄人, 夏目勝之; 日本機械学会論文集 **86** [888] (2020) DOI:10.1299/transjsme.20-00191
- 7) 深谷聡, 児島澄人, 丹羽淳, 二村道也; 名古屋市工業研究所研究報告 No. 101 pp. 6-9 (2016)
- 8) 荻原慎二, 武田展雄, 小林訓史, 小林昭; 日本機械学会論文集 (A編) **62** [602] pp. 2250-2255 (1996)

AI を活用した CAE 解析のための機械的特性の同定

谷口智

Identification of Mechanical Properties for CAE Analysis Using AI

Satoshi TANIGUCHI

Abstract : In this study, flow stress curves for SS400 and polypropylene (PP) were identified by high-speed tensile tests and DIC analysis. Based on the flow stress curves, we proposed a modified Voce's equation that extends Voce's equation to apply to PP. The accuracy of the Voce's equation for PP, which is a resin material, is comparable to that obtained by fitting the parameters of the Voce's equation for SS400, which is a metal material. It was clarified that the flow stress curve can be estimated from the load-displacement curve by training the neural network on the relationship between the flow stress curve and the parameters of the modified Voce's equation.

1. 緒言

工業製品開発にコンピュータシミュレーションを利用する CAE (Computer Aided Engineering) 解析の高度化に伴い、CAE 解析のための詳細な材料の機械的特性取得のニーズが高まっている。たとえば、変形量や応力を計算する構造解析においては、真応力-相当塑性ひずみ曲線（以後、流動応力曲線と称する）が、また更に詳細な機械的特性の例としては、自動車衝突解析における流動応力曲線のひずみ速度依存性などが必要とされる。

一般的には流動応力曲線は万能試験機による引張試験と、ひずみゲージや伸び計などの計測手法で得られる試験結果から、Swift 則¹⁾、Voce 則²⁾などの硬化則で外挿予測しており、金属材料では良く一致するが、多くの樹脂材料の場合は一致しない。ひずみ速度依存性も谷村-三村モデル³⁾などを用いて表すことができるが、同じく対象となる材料種は限られている。そのため、多種多様な材料種の高精度な機械的特性を取得するためには、専用の材料試験装置を用いて詳細な計測を行う必要がある。しかしながら、例えばひずみ速度依存性のある流動応力曲線を詳細に計測するためには、高速引張試験機などの専門性の高い試験装置に加え、DIC(Digital Image Correlation)による計測やくびれ部の多軸応力状態を単軸応力状態へ変換するための逆解析による最適化が必要であり、導入及び実施には費用と時間がかかる。

安藤ら⁴⁾は AI の中でも近年発展著しいニューラルネットワーク（以下、NN と称する）を用い、金属材料を対象として、Swift 則と Voce 則のパラメータをランダムに

変更した流動応力曲線をプログラムで作成し、有限要素法により荷重-変位曲線を計算することで作成したデータを学習させ、NN により流動応力曲線の予測を行い、逆解析による最適化で高精度な流動応力曲線の同定が可能であることを示している。

そこで本研究は、ひずみ速度依存性のある流動応力曲線の簡易的な同定を目的として、樹脂材料と金属材料の両方を対象とし、AI の一種である NN に、実試験で得られる荷重-変位曲線と流動応力曲線の関係を学習させ、試験で比較的容易に得られる荷重-変位曲線から流動応力曲線を予測する NN モデルの作成とその予測精度の評価を行った。

2. 実験方法および実験結果

機械学習用データとして、金属材料である SS400 と、樹脂材料であるポリプロピレン（以下、PP とする）を対象とした高速引張試験のデータを用いた。試験装置は油圧式高速引張試験機 ハイドロショット HITS-T10（島津製作所製）と高速度カメラ Phantom V310(Vision Research 社製)を用いて引張開始から破断までのくびれ部の変形の様子を動画撮影し、DIC 解析ソフトウェア Vic-2D(Correlated Solutions 社製)を用いて流動応力の同定を実施した。

SS400 は、図 1 に示す切欠き半径 16mm、切欠き部直径 4mm の切欠き付き丸棒試験片形状とし、PP の試験片形状は、図 2 に示す JIS K7162-1BA 形状の平板試験片を用いた。

試験速度は、SS400 は高速引張試験装置の固有振動の影響を考慮し 0.1, 0.5, 5, 50, 500 mm/s の 5 速度水準、PP は 0.1, 1, 10, 100, 1000 mm/s の 5 速度水準、 n 数は 2 とした。図 3 と図 4 に SS400 と PP の高速引張試験により得られた荷重—変位曲線の例を示す。

高速度カメラによる撮影データに対して DIC 解析を行い、ひずみが最大となるくびれ部の表面ひずみを計測し、体積一定の仮定のもと、算出した流動応力曲線を硬化則でフィッティングを行った。式(1)に示す一般的に用いられる硬化則の一つである Voce の式は金属材料を対象としているため、SS400 の流動応力曲線の傾向を表現することができるが、PP の流動応力曲線の傾向を表現することができない。よって本研究では、試験により得られた PP の流動応力曲線の傾向を表現できるように、Voce の式を拡張し、式(2)に示す修正 Voce の式を提案し、フィッティングに用いた。ここで、 a, b, c, d はそれぞれ材料固有のパラメータであり、 σ_T が真応力、 ϵ_p が相当塑性ひずみである。

Voce の式

$$\sigma_T = a - b \exp(-c\epsilon_p) \quad (1)$$

修正 Voce の式

$$\sigma_T = a \exp(d\epsilon_p) - b \exp(-c\epsilon_p) \quad (2)$$

修正 Voce の式と試験結果の流動応力曲線の平均の誤差が最小となるように一般化簡約勾配法 (Generalized Reduced Gradient method) を用いて修正 Voce の式の各パラメータを同定した。表 1 と表 2 に SS400 及び PP の修正 Voce の式のパラメータを示す。高速引張試験により得られた流動応力曲線と修正 Voce の式による流動応力ひずみ曲線の例を図 5 と図 6 に示す。SS400 においては、修正 Voce の式において追加したパラメータの d は 0 となり、金属材料に適応可能な通常の Voce の式と同じ結果となっている。また、DIC 解析結果から算出した流動応力曲線と、修正 Voce の式へフィッティングした流動応力曲線の全試験における差分の平均は SS400 で 12.4MPa、PP で 0.74 MPa であった。この値は、全試験における DIC 解析結果から算出した流動応力曲線の真応力の平均値に対して、SS400 では 3.2%、PP では 2.0%の割合であり、PP の方が差分の割合は小さく、修正 Voce の式の PP へフィッ

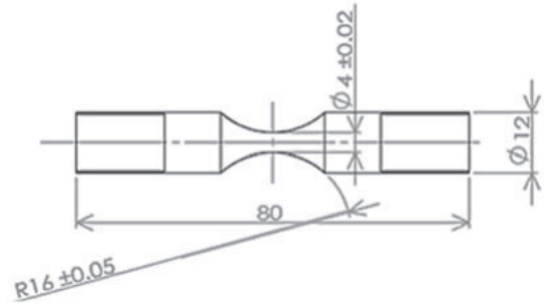


図 1 SS400 丸棒試験片形状

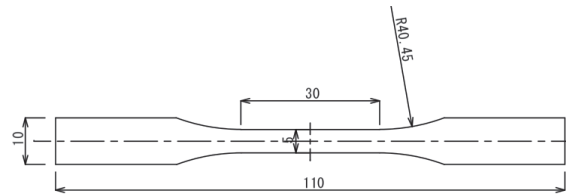


図 2 PP JIS K7161-1BA 試験片形状

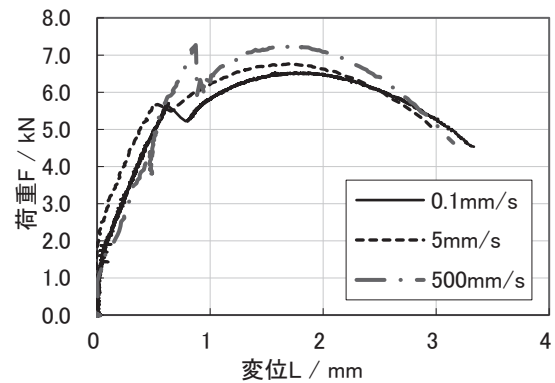


図 3 SS400 の各引張速度における荷重—変位曲線

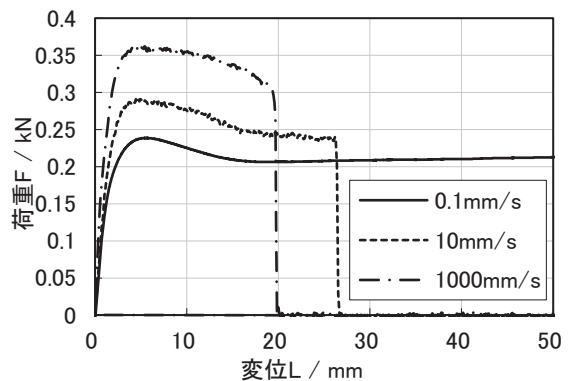


図 4 PP の各引張速度における荷重—変位曲線

ティングした場合の精度は、SS400 のそれと同等以上であり、流動応力曲線の外挿予測に十分に対応できることが分かった。

3. ニューラルネットワークによる予測モデルの作成と予測精度の検証

流動応力曲線を予測する NN モデルを作成するため、2 節で実施した高速引張試験による荷重-変位曲線と修正 Voce の式のパラメータの関係を、検証用データとする引張速度 0.5 mm/s (SS400) 及び 1 mm/s (PP) の $n=1$ のデータを除いて NN に学習させた。荷重-変位曲線は共に 101 点となるように均等に分割し、NN の構造は入力層 1 層 (ノード数 101×2)、中間層 2 層 (ノード数 3000 及び 1000)、出力層 1 層 (ノード数 4) とし、学習回数は 1000 回とした。

今回、修正 Voce の式では金属と樹脂でパラメータの値が大きく異なるため、SS400 と PP を分け、それぞれの予測モデルを作成した。学習範囲内の検証用データとして学習に用いなかった引張速度 0.5 mm/s (SS400) 及び 1 mm/s (PP) の $n=1$ のデータと、学習範囲外の検証用データとして引張速度 2500 mm/s (SS400) 及び 5000 mm/s (PP) で新たに高速引張試験を実施したデータの 2 つの荷重-変位曲線を用いてそれぞれの修正 Voce 式のパラメータの予測を行った。

予測モデルを用いて検証用の荷重-変位曲線から予測した修正 Voce 式のパラメータを基に作成した流動応力曲線 (NN 予測結果) と、試験と DIC 解析により得られた修正 Voce 式のパラメータを基に作成した流動応力曲線 (DIC 解析結果) の例を図 7 と図 8 に示す。また、各材料のひずみ 1.0 までの NN 予測結果と DIC 解析結果との流動応力曲線の真応力の差分の平均を表 3 に示す。この結果より、SS400、PP とともに学習データの範囲内の予測結果に比べ、学習データの範囲外の予測結果の平均の差分は 3 倍程度大きいことが分かる。いずれの予測結果も修正 Voce の式へのフィッティングの差分よりは大きいものの、学習データの範囲内においては、検証データと予測結果はほぼ一致しており、高精度な CAE 解析への利用が期待でき、学習データの範囲外においては、差分があったが、1 割程度であり、固有振動の影響があるために試験が難しい 5000 mm/s を超える速度領域での CAE 解析への利用が期待できる。

表 1 SS400 の修正 Voce の式のパラメータ

材料 - 引張速度	修正 Voce 式のパラメータ			
	a	b	c	d
SS400 - 0.1 mm/s	386.2	1046.1	2.42	0.00
SS400 - 0.5 mm/s	363.4	990.4	3.30	0.00
SS400 - 5 mm/s	421.0	1040.0	2.47	0.00
SS400 - 50 mm/s	416.8	967.8	3.24	0.00
SS400 - 500 mm/s	515.9	977.2	2.99	0.00

表 2 PP の修正 Voce の式のパラメータ

材料 - 引張速度	修正 Voce 式のパラメータ			
	a	b	c	d
PP - 0.1 mm/s	11.84	13.6	54.3	55.1
PP - 1 mm/s	5.04	24.0	86.8	87.9
PP - 10 mm/s	7.94	22.8	69.0	69.8
PP - 100 mm/s	14.56	19.6	85.7	86.2
PP - 1000 mm/s	15.99	22.1	84.4	84.9

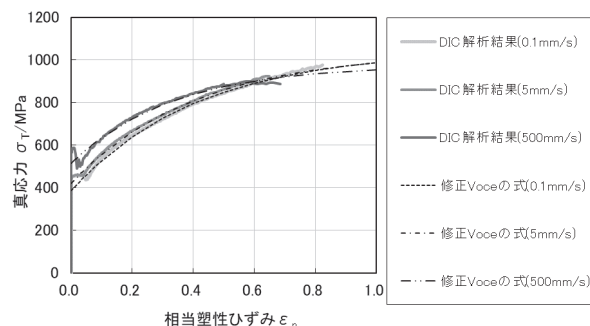


図 5 SS400 の DIC 解析による流動応力曲線と修正 Voce の式にフィッティングした流動応力曲線

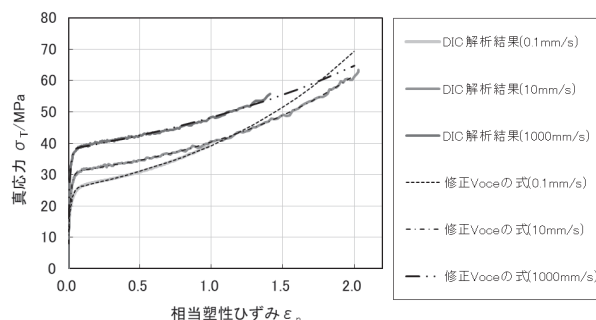


図 6 PP の DIC 解析による流動応力曲線と修正 Voce の式にフィッティングした流動応力曲線

4. 結 言

本研究では、金属材料の SS400 及び樹脂材料の PP を対象として、高速引張試験、高速度カメラ撮影および DIC 解析を組み合わせた計測により流動応力曲線を同定した。

Voce の式を PP へ適応可能になるよう拡張した修正 Voce の式を提案した。この修正 Voce の式へ PP の流動応力曲線をフィッティングした場合の精度は、SS400 の流動応力曲線を Voce の式へフィッティングした場合の精度より高い結果が得られた。

また、試験で得られた荷重—変位曲線と流動応力曲線にフィッティングした修正 Voce の式のパラメータの関係を NN に学習させることで、荷重—変位曲線から流動応力曲線を推定することができる予測モデルを作成した。この予測モデルによる学習データの範囲内の引張速度となる検証用データの予測結果の精度は SS400、PP 共に十分に高く、高精度な CAE 解析に用いることができるパラメータを同定することができる予測モデルとなった。

謝辞

この研究は、2020 年度萩原科学技術振興財団の研究助成により遂行されたものです。この場を借りて深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Swift, H. W.: Plastic instability under plane stress, *Journal of the Mechanics and Physics of Solid*, **1**, pp.1-18(1952)
- 2) Voce, E.: The relationship between stress and strain for homogeneous deformation, *Journal of the Institute of Metal*, **74**, pp.537-562(1948)
- 3) 谷村 眞治、三村 耕司、榎田 努: 広ひずみ速度域を対象とした各種材料グループに適用し得る実用構成式、*材料*, **50**[3], pp.210-216(2001)
- 4) 安藤 大貴、蔦森 秀夫、西脇 武志、吉田 佳典、谷口 智、村田 真伸: 機械学習を援用した逆解析による切欠付丸棒引張試験の流動応力の同定、*塑性加工春季講演会 講演論文集*, pp.57-58(2022)

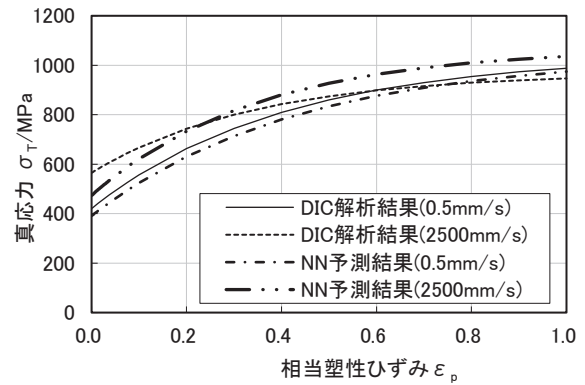


図 7 SS400 の DIC 解析及び NN 予測から得られた流動応力曲線

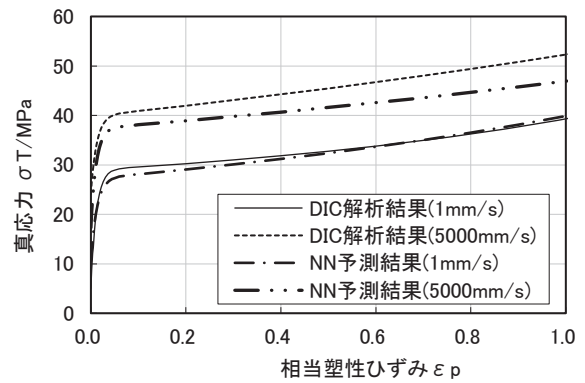


図 8 PP の DIC 解析及び NN 予測から得られた流動応力曲線

表 3 NN が予測した流動応力曲線と DIC 解析による流動応力曲線の真応力の差分の平均

材料	差分の平均 [MPa]	
	学習データ範囲内	学習データ範囲外
SS400	21.3	73.0
PP	1.7	4.6

嵩高い動的共有結合がポリヘキシルメタクリレート架橋体の 加熱自己修復性に及ぼす効果

相羽誉礼、山中基資、石垣友三、岡本和明、小田三都郎、二村道也

Effect of Bulky Dynamic Covalent Bond on Thermal Healing Property for Cross-linked Poly(hexyl methacrylate)

Motohiro AIBA, Motoshi YAMANAKA, Yuzo ISHIGAKI, Kazuaki OKAMOTO,
Mitsuo ODA and Michinari FUTAMURA

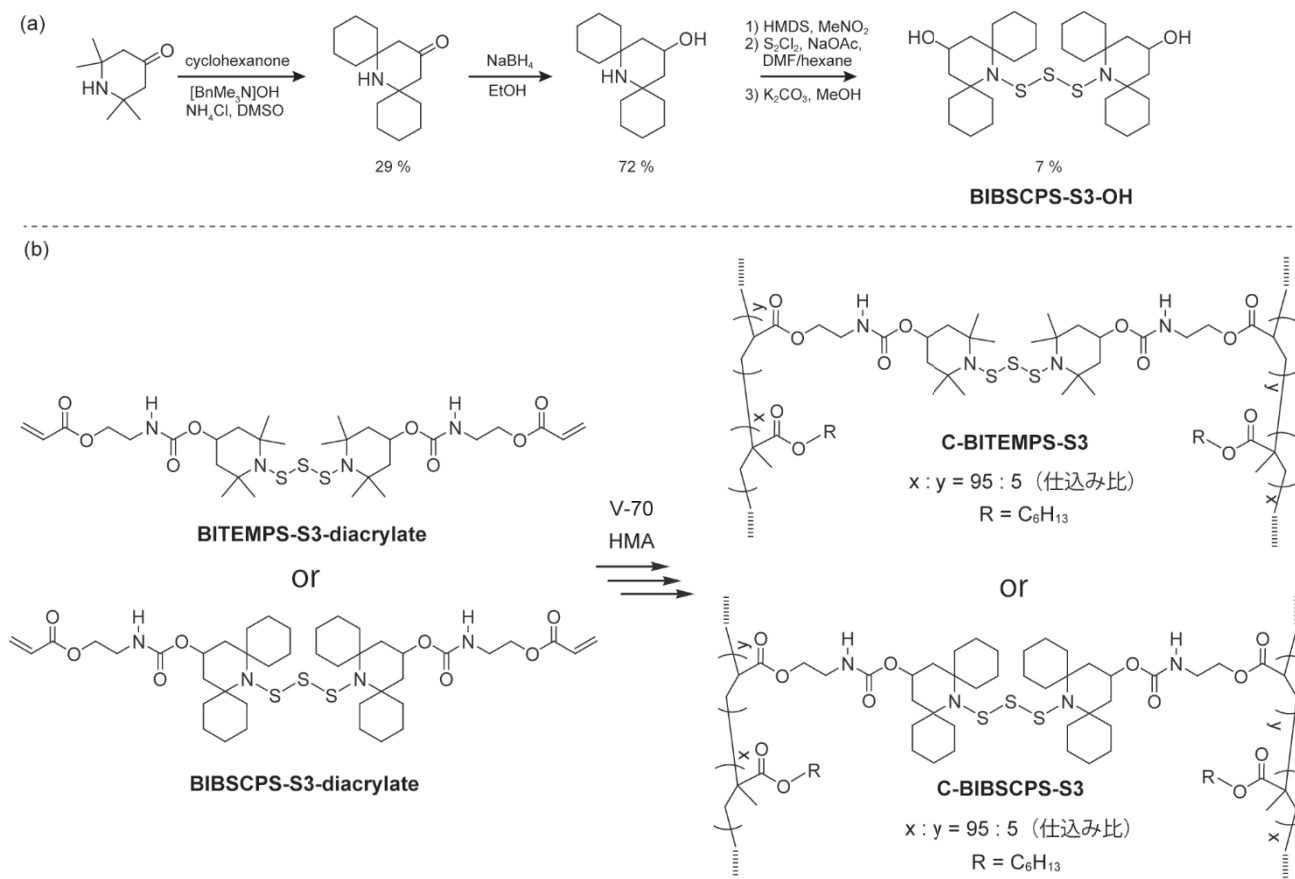
Abstract : This paper describes the synthesis of highly sterically hindered piperidiny trisulfide with four spirocyclohexyl moieties, bis(2,6-bis[spirocyclohexyl]piperidine-1-yl)trisulfide (BIBSCPS-S3), from commercially available starting materials in short steps and its application as a dynamic covalent bond for thermally healable polymer networks. Conformational study on the BIBSCPS-S3 moiety in the solid state is performed by single-crystal X-ray diffraction. In BIBSCPS-S3-cross-linked poly(*n*-hexyl methacrylate), a stress-relaxation experiment reveals that the increase in steric hindrance can not only decrease the activation energy for thermal exchange reactions but also highly suppress chain-transfer reactions during radical polymerization to some extent. Therefore, the dynamic cross-linking point containing BIBSCPS-S3 moiety would be efficiently incorporated into polymer networks. As a result, BIBSCPS-S3-cross-linked poly(*n*-hexyl methacrylate) exhibits nearly quantitative damage healability only by simple hot pressing at 90 °C under mild pressure for 24 h.

1. 緒言

「動的共有結合(Dynamic Covalent Bond ; DCB)」は、一定条件下において選択的且つ可逆的な付加・開裂及び結合交換反応を実現可能とするため、注目を集めている¹⁾。DCBは高分子をモノマー単位で再編成・再配列するため、形状記憶特性や自己修復性等のmacroscopicな機能の付与が可能となる。このようなmacroscopicな特性は、DCB自体の化学的性質に大きく依存するため、用途に応じたDCBの適切な選択が必要となる。これまでに多くのDCBが報告されてきたが、それらの多くは高温条件や触媒添加を必要とする。そのため、温和な条件で動的特性を発現するDCBの開発が必要とされている。

代表的なDCBとして知られるdialkyldisulfidesは、そのS-S結合の結合解離エネルギー(Bond Dissociation Energy ; BDE)が60-70 kcal/molと知られているが、その類縁体のbis(dialkylamino)disulfidesは窒素原子上の不對電子による共鳴安定化によって26-31 kcal/mol

を示すことが報告された²⁾。2016年、高橋らによって立体的に嵩高いbis(dialkylamino)disulfideであるbis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)disulfide(BITEMPS-S2)の簡便な合成方法が開発された。さらに、BITEMPS-S2中のS-S結合は、室温において安定な共有結合であるが、比較的温和な条件(触媒不要で80 °C以上の加熱)によって可逆的な開裂反応を示すことも報告された³⁾。2020年、我々はBITEMPS-S2のS-S結合に対して硫黄原子を1個挿入した類縁体であるbis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)trisulfide(BITEMPS-S3)は、BITEMPS-S2を合成する際に副生成物として同時に得られるが、BITEMPS-S2同様に大気安定なDCBであることを報告した⁴⁾。一方で、BITEMPS-S3は硫黄原子が1個増加したことに起因する立体障害効果の減少によってS-S結合のBDEが増大するため、架橋点にBITEMPS-S3を含む架橋poly(*n*-hexyl methacrylate)(PHMA)は110°C・24



式 1 (a)BIBSCPS-S3-OH の合成。(b)BITEMPS-S3 または BIBSCPS-S3 含有ジアクリレートを用いた架橋高分子(C-BITEMPS-S3 及び C-BIBSCPS-S3)の合成

時間加熱下で元の力学物性を 95%以上修復するが、100℃・24 時間加熱下においても 95%以上修復する BITEMPS-S2 を含む架橋 PHMA と比較すると自己修復性は低いことを明らかとした。このように、DCB の特性を利用した自己修復性は DCB 自体の性質に大きく依存するため、より温和な条件下で修復可能にするためには BDE を低下させる分子設計が必要となる。

一般的に BDE を低下させる方法としては立体的な嵩高さを増幅させることが挙げられる。そこで、我々は BITEMPS-S3 に対して spirocyclohexyl 基を導入した、bis(2,6-bis[spirocyclohexyl]piperidin-1-yl)trisulfide (BIBSCPS-S3) を合成し、DCB としての性質及びその架橋 PHMA における自己修復性の評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 低分子化合物の合成

BITEMPS-S3-OH は既報に従って合成した⁴⁾。Hydroxy 基を持つ BIBSCPS-S3-OH は式 1(a)に従って合成した。各化学構造は ¹H 及び ¹³C NMR、FTIR、元素分析またはマスペクトルによって確認した。

2.2 架橋高分子の合成

式 1(b)に示すように、架橋点に BITEMPS-S3 あるいは BIBSCPS-S3 部位を持つ架橋体 (C-BITEMPS-S3 及び C-BITEMPS-S3) は *n*-hexyl methacrylate (HMA) 及び架橋剤として BITEMPS-S3 又は BIBSCPS-S3 系 diacrylate 化合物 (BITEMPS-S3-diacrylate 又は BIBSCPS-S3-diacrylate) を室温系ラジカル重合開始剤である V-70 を用いたフリーラジカル重合 (室温下、72 時間) により合成した。架橋剤の割合は全体の 5 mol%、主鎖成分 (PHMA) の割合は 95 mol%とした。得られた架橋体を chloroform と methanol の混合溶媒で洗浄して未反応物を除去し、室

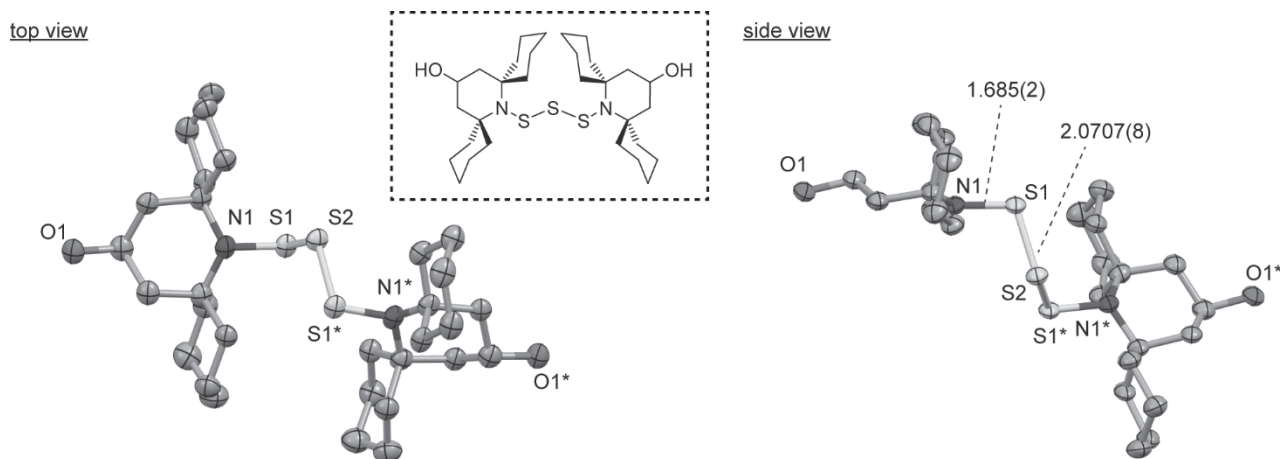


図1 BIBSCPS-S3-OH の単結晶 X 線構造解析 (枠内は spirocyclohexyl 基が N-S 結合より離れている様子を示す)

温空気下での乾燥 (6 h) と減圧加熱乾燥 (50 °C, 24 h) を経て無色透明なフィルムを得た。

3. 結果と考察

3.1 低分子における化学的性質の評価

まず初めに BIBSCPS-S3-OH の分子構造を単結晶 X 線構造解析によって評価した (図 1)。BIBSCPS-S3-OH における 4 個の spirocyclohexyl 基は 2 個の piperidine 環上の 2, 6 位にいす型配座で存在し、N-S 結合から離れるように存在していた。これは、cyclohexyl 環上の水素原子と硫黄原子間に働く立体障害を減少させるためと思われる。

続いて、BIBSCPS-S3 部位における S-S 結合の加熱解離特性を調査した。既報において、BITEMPS-S3 部位中の trisulfide 結合は S-S 結合の homolysis 開裂反応によって thiyl 及び dithiyl radical を生成するため硫黄数不均化を起こし、対応する disulfide 結合と tetrasulfide 結合を生成することが明らかとなっている⁴⁾。従って、BIBSCPS-S3-Ar の加熱不均化反応を評価したところ、DMF 溶媒中で 80 °C・24 時間大気下での加熱により対応する disulfide 結合および tetrasulfide 結合類縁体の生成を ESI-MS で確認したため、BIBSCPS-S3 も BITEMPS-S3 同様に DCB として振る舞うことが明らかとなった。

3.2 架橋高分子における応力緩和測定

続いて式 2(b) に示すように BITEMPS-S3 又は BIBSCPS-S3 部位を架橋点に含む架橋 PHMA (C-BITEMPS-S3 及び C-BIBSCPS-S3) をフリーラジカル重合により合成した。各反応性架橋剤の濃度は HMA に対して 5 mol% とした。反応後、洗浄および乾燥することで無色透明なフィルムを得

ることができた。C-BITEMPS-S3 及び C-BIBSCPS-S3 の 5% 重量減少温度及びガラス転移温度はそれぞれ 248.1 °C、11.7 °C 及び 289.1 °C、12.4 °C であった。従って、BITEMPS-S3 及び BIBSCPS-S3 が架橋体の熱物性に与える影響には差異が見られないことが判った。

DCB を有する架橋体は、加熱応答性の結合交換反応によって高次な構造変換が可能となることが知られているため、応力緩和測定を行い BITEMPS-S3 及び BIBSCPS-S3 部位の熱応答結合交換性の評価を行った。140 °C において、3% の歪みを印加した際の応力の経時変化を観察したところ、C-BITEMPS-S3 及び C-BIBSCPS-S3 は印加応力を散逸させ、どちらの架橋体においても DCB 由来の結合交換性が作用することが確認された (図 2)。また緩和時間と温度の相関を観測し、応力緩和における活性化エネルギー

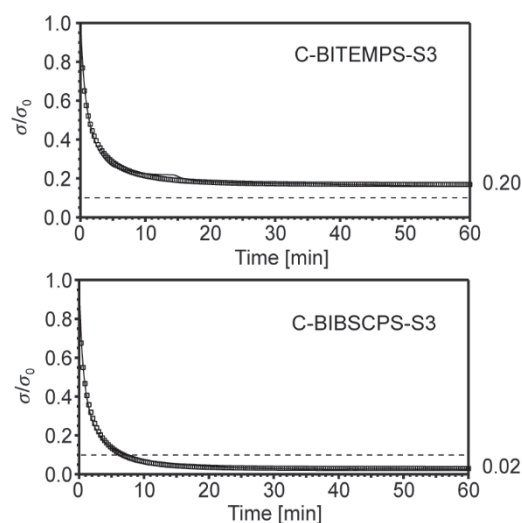


図2 C-BITEMPS-S3 及び C-BIBSCPS-S3 の応力緩和曲線 (条件: 温度 140 °C、0.3% ひずみ)

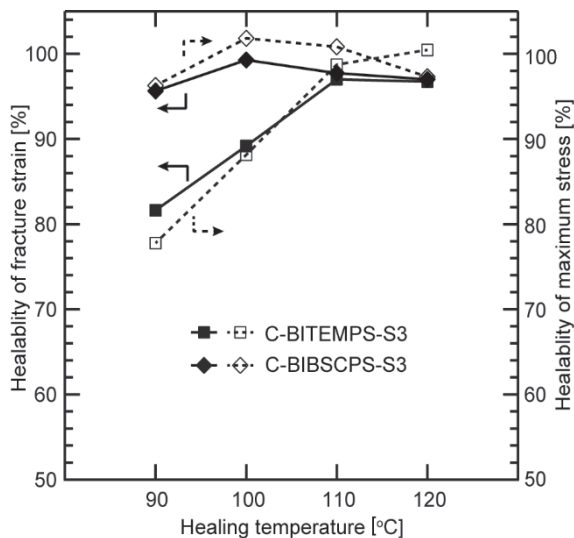


図3 C-BITEMPS-S3及びC-BIBSCPS-S3の力学物性の自己修復率(温度90-140℃、24時間)

ギーを Arrhenius 式に基づいて算出したところ、C-BITEMPS-S3 は 21.4 kcal/mol であったのに対して C-BIBSCPS-S3 は 18.0 kcal/mol であった。これは、piperidine 環上に存在する spirocyclohexyl 基に起因した立体的嵩高さの増加によって熱応答結合交換性が高められたためであると考えられる。また、応力緩和における印加応力と測定応力の比 (σ/σ_0) の値は全ての温度において完全に緩和せず、残留応力が見られた(図2)。これは、ラジカル重合時における S-S 結合への連鎖移動反応によって生成される非動的かつ強固な架橋点に起因すると想定される。しかし、140℃における残留応力(即ち、平衡状態の σ/σ_0) の値は C-BITEMPS-S3 で 0.20、C-BIBSCPS-S3 で 0.02 を示し、S-S 結合への連鎖移動反応は BIBSCPS-S3 において強く抑制されたと考えられる。換言すると、C-BIBSCPS-S3 は架橋 PHMA 作成時に動的共有結合性を損なうことなく BIBSCPS-S3 部位を架橋点として導入出来たが、C-BITEMPS-S3 においては一部の BITEMPS-S3 部位が S-S 結合ではない非動的共有結合性の架橋点に変換されて内部に導入されたと考えられる。

3.3 架橋高分子における自己修復性評価

最後に、ダンベル型試験片(0.7-1.2mm(厚)×4.0mm(横)×13.0mm(縦)、断面積:2.8-4.8mm²)を用いて C-BITEMPS-S3 及び C-BIBSCPS-S3 の自己修復性評価を引張試験によって評価した。自己修復性評価の手順は以下を行った。

- ①試験片の中央付近をカッターナイフで切断し、切断面同士を正確に接触させた後、ステンレス板で挟む。
- ②挟んだステンレス板をペーパークリップで固定し、恒温加熱炉で所定の温度・所定の時間放置する。
- ③加熱後に注意してステンレス板から剥離した後、引張試験を行う。

まず、24時間加熱した際の自己修復性の比較を行った(図3)。C-BITEMPS-S3及びC-BIBSCPS-S3どちらも110℃での加熱処理により、力学物性は元の状態の水準に回復した。しかし、C-BITEMPS-S3では100℃以下で力学物性の修復率は90%を下回るほど著しく低下し、引張試験時における破断も切断面で起きた。他方、C-BIBSCPS-S3は90℃までは95%以上の力学物性の修復率を示し、引張試験時の破断も切断面以外で起きた。これは、90℃以下での24時間加熱においては完全修復をしない BITEMPS-S2 含有の PHMA 架橋体(即ち C-BITEMPS-S2)と比較しても優れた修復性であった⁴⁾。C-BITEMPS-S3及びC-BIBSCPS-S3のガラス転移温度に差は見受けられなかったことから、C-BIBSCPS-S3が示した優れた自己修復性は、嵩高い spirocyclohexyl 基によって促進された、①高い熱応答結合交換性、及び、②ラジカル重合時における連鎖移動反応抑制による架橋点の動的共有結合性の維持、の2点に基づいて達成されたと推察される。

4. 結言

本研究は、BITEMPS-S3骨格の piperidine 環上の 2,6-位に対して spirocyclohexyl 基で置換した新規な DCB である BIBSCPS-S3 部位を開発し、その化学的性質を評価し、自己修復性を有する架橋高分子への応用を行った。単結晶 X 線構造解析によって、BIBSCPS-S3 に存在する 4 個の spirocyclohexyl 基は全て N-S 結合に対して遠ざかるように配座していることが明らかとなった。応力緩和測定によって、架橋点に BIBSCPS-S3 部位を含む PHMA をラジカル重合で合成した場合には、立体的嵩高さの増幅によって BITEMPS-S3 を用いた場合と比較して、①S-S 結合への連鎖移動反応の抑制によりほとんどの架橋点は動的共有結合性を維持したまま存在すること、②熱応答結合交換性における活性化エネルギーが低下すること、が明らかとなった。結果として、BIBSCPS-S3 含有 PHMA 架橋高分子は破断面を 90℃・24 時間加熱処理した場合において 95%以上の優れた修復率を示した。

参考文献

- 1) H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki and A. Takahara: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**[14], pp.4064-4065(2003).
- 2) M. A. Bin Rusayyis and J. M. Torkelson: *Polym. Chem.*, **12**[18], pp.2760-2771(2021).
- 3) A. Takahashi, R. Goseki and H. Otsuka: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**[8], pp.2016-2021(2017).
- 4) M. Aiba, T. Koizumi, M. Futamura, K. Okamoto, M. Yamanaka, Y. Ishigaki, M. Oda, C. Ooka, A. Tsuruoka, A. Takahashi and H. Otsuka: *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**[9], pp.4054-4061(2020).

Al-Si-Cu-Zn 系アルミニウム合金の共同分析結果*

大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行、毛利猛

Result of Co-operative Analysis of Al-Si-Cu-Zn Based Aluminium Alloy

Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE, Nobuyuki SHIBATA and Takeshi MOHRI

Abstract: Co-operative analysis of Al-Si-Cu-Zn based aluminium alloy has been carried out. Principal components of alloy were determined by various procedures. As a whole, satisfactory results have been obtained.

1. 緒言

東海無機分析化学研究会の金属部会において、2018年11月から2021年12月まで実施した共同分析のうち、日本軽金属(株)提供のAl-Si-Cu-Zn系アルミニウム合金の分析結果について報告する。

参加機関は愛知製鋼(株)、三重県工業研究所金属研究室、(株)矢作分析センター、(株)大同分析リサーチ、日本軽金属(株)、日鉄住金テクノロジー(株)(現 日鉄テクノロジー(株))、JFE テクノリサーチ(株)、(株)ユニケミー、あいち産業科学技術総合センター産業技術センター、トヨタ自動車(株)、および名古屋市工業研究所の11機関である。なお名古屋市工業研究所では、3名の担当者が別個に分析結果を報告したため、総参加機関数は13となる。元素によっては不参加の機関があるため、総データ数が異なる場合がある。以下、参加機関の名称は任意のアルファベットで示す。

2. 結果と考察

2.1 概要

ケイ素(Si)、鉄(Fe)、銅(Cu)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、バナジウム(V)、ニッケル(Ni)、ガリウム(Ga)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、ジルコニウム(Zr)、カルシウム(Ca)の17元素を対象として、2018年11月から

2021年12月まで、多方面より10回の検討が行われた。全元素について分析結果が一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した(表1)。

2.2 試料分解

この試料はケイ素の含有量が高く、通常用いる酸のみでは完全に分解することが難しいため、分解に用いる試薬の種類と量、添加順序等について検討が行われた。ケイ素の測定においては、完全に分解することが必要であるため、定量方法に関係なく全機関がアルカリ分解法であった。ケイ素以外の元素の測定では、高純度な試薬の入手が容易で後の測定に制約の少ない酸分解法、あるいは酸分解の後にろ過し、残渣をフッ化水素等で処理して溶液化し、ろ液と含量とする溶液化法が用いられた。

ICP 発光法で用いられた酸分解法を中心に、その主な例を列挙する。※酸原液1体積に対して水a体積を加えて希釈した希酸の溶液を以下「(1+a)酸」と記す。

- ①混酸(塩酸1 硝酸1 水2)、加熱分解
- ②混酸(塩酸5 硝酸1 水5)、加熱分解
- ③混酸(塩酸3 硝酸1)、加熱分解
- ④(1+1)塩酸、過酸化水素、加熱分解
- ⑤混酸(塩酸1 硝酸1 水2)、加熱分解、過酸化水素、加熱分解
- ⑥混酸(塩酸3 硝酸1)+フッ化水素、加熱分解、(1+1)硫酸、加熱、白煙処理、水、加熱溶解
- ⑦塩酸+硝酸+フッ化水素、加熱分解、(1+3)塩酸、加熱溶解
- ⑧塩酸+過酸化水素、加熱分解、ろ過、残渣:硝酸+

*本論文を「数種の試料の共同分析結果(第46報)」とする。

フッ化水素、加熱分解、硫酸、加熱分解、白煙処理、水、加熱溶解、ろ液と含量

⑨混酸(塩酸 1 硝酸 1 水 2)、加熱分解、ろ過、残渣：フッ化水素、加熱分解、蒸発乾固、(1+1)塩酸、加熱溶解、ろ液と含量

⑩混酸(塩酸 1 硝酸 1 水 2)、加熱分解、ろ過、残渣：硝酸+フッ化水素、加熱分解、蒸発乾固、(1+1)塩酸、加熱溶解、ろ液と含量

⑪混酸(塩酸 3 硝酸 1 水 4)、加熱分解、ろ過、残渣：硝酸+フッ化水素、加熱分解、蒸発乾固、(1+1)塩酸、加熱溶解、ろ液と含量

⑫混酸(塩酸 3 硝酸 1)、加熱分解、ろ過、残渣：硝酸+フッ化水素、加熱分解、蒸発乾固、(1+2)硝酸、加熱溶解、ろ液と含量

2.3 分析方法

ケイ素(Si)

ICP 発光法が 7 機関あり、測定波長は 251.611nm が 4 機関、212.415nm が 1 機関、251.686nm が 1 機関、251.287nm が 1 機関であった。二酸化ケイ素重量法が 4 機関あった。全機関が過塩素酸脱水であり、うち 1 機関はろ液中のケイ素を ICP 発光法で測定し、合算して報告した。モリブドケイ酸吸光光度法(黄)が 1 機関あり、測定波長は 420nm であった。不参加 1 機関。CV (変動係数) 値は 1.63%で、良好な分析結果となった。

鉄(Fe)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 259.940nm が 5 機関、238.277nm が 4 機関、238.204nm が 1 機関、239.562nm が 1 機関、234.349nm が 1 機関であった。o-フェナントロリン吸光光度法が 1 機関あり、測定波長は 510nm であった。CV 値は 1.02%で、良好な分析結果となった。

銅(Cu)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 327.396nm 5 機関、324.754nm が 4 機関、324.847nm が 2 機関、217.894nm が 1 機関であった。ヨウ化カリウム-チオ硫酸ナトリウム滴定法(高濃度試料用社内法)が 1 機関あった。CV 値は 1.74%で、良好な分析結果となった。

チタン(Ti)

ICP 発光法が 11 機関あり、測定波長は 334.941nm が 7

機関、213.856nm が 1 機関、323.904nm が 1 機関、335.036nm が 1 機関、334.904nm が 1 機関であった。ジアンチピリルメタン吸光光度法が 2 機関あり、測定波長は 385nm (社内法)および 390nm (JIS H 1359)であった。CV 値は 6.67%で、ややばらついた分析結果となった。

マンガン(Mn)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 257.610nm が 7 機関、257.687nm が 3 機関、259.373nm が 1 機関、293.930nm が 1 機関であった。ペルオキシ二硫酸アンモニウム酸化一過マンガン酸吸光光度法が 1 機関あり、測定波長は 545nm であった。CV 値は 1.76%で、良好な分析結果となった。

マグネシウム(Mg)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 279.553nm が 6 機関、285.213nm が 2 機関、180.270nm が 1 機関、279.635nm が 1 機関、280.270nm が 1 機関、280.352nm が 1 機関であった。アルカリ沈殿分離-EBT 指示薬 EDTA 滴定法が 1 機関あった。CV 値は 2.39%で、やや良好な分析結果となった。

バナジウム(V)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 311.071nm が 6 機関、311.161nm が 3 機関、292.402nm が 2 機関、292.464nm が 1 機関であった。N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン抽出吸光光度法が 1 機関あり、測定波長は 450nm であった。CV 値は 5.86%で、ややばらついた分析結果となった。

ニッケル(Ni)

ICP 発光法が 9 機関あり、測定波長は 231.604nm が 7 機関、221.716nm が 2 機関、216.556nm が 1 機関、216.624nm が 1 機関、231.675nm が 1 機関であった。ジメチルグリオキシム吸光光度法が 1 機関あり、測定波長は 470nm であった。CV 値は 4.321%で、ややばらついた分析結果となった。

ガリウム(Ga)

ICP 発光法が 10 機関あり、測定波長は 294.364nm が 7 機関、294.449nm が 3 機関であった。マトリックスマッチング用に 4 N (99.99%) のアルミニウムワイヤーを用いたところ、約 0.0015%のガリウムを含有していたので、

5 Nのアルミニウムワイヤーに変更したと報告があった。ローダミン B 抽出吸光光度法が 1 機関あり、測定波長は 563nm であった。不参加 2 機関。CV 値は 6.41% で、ややばらついた分析結果となった。

亜鉛(Zn)

ICP 発光法が 11 機関あり、測定波長は 213.856nm が 7 機関、213.923nm が 1 機関、206.200nm が 1 機関であった。原子吸光法が 1 機関あり、測定波長は 213.9nm であった。チオシアン酸塩逆抽出-EBT 指示薬 EDTA 滴定法が 1 機関あった。CV 値は 1.39% で、良好な分析結果となった。

クロム(Cr)

ICP 発光法が 13 機関あり、測定波長は 267.716nm が 9 機関、205.618nm が 3 機関、267.795nm が 1 機関であった。CV 値は 3.80% で、やや良好な分析結果となった。

スズ(Sn)

ICP 発光法が 13 機関あり、測定波長は全機関が 189.989nm であった。CV 値は 4.31% で、ややばらついた分析結果となった。

鉛(Pb)

ICP 発光法が 13 機関あり、測定波長は 220.351nm が 8 機関、220.422nm が 3 機関、283.306nm が 1 機関であった。CV 値は 2.87% で、やや良好な分析結果となった。

ビスマス(Bi)

ICP 発光法が 9 機関あり、測定波長は 223.061nm が 7 機関、222.825nm が 1 機関、223.130nm が 1 機関であった。うち 1 機関は標準添加法であった。ファーンズ原子吸光法が 1 機関あり、測定波長は 223.1nm であった。ICP 質量分析法が 2 機関あり、測定質量電荷比は両機関とも m/z 209 であった。不参加 1 機関。CV 値は 16.6% で、ばらついた分析結果となった。

アンチモン(Sb)

ICP 発光法が 9 機関あり、測定波長は 231.147nm が 5 機関、231.218nm が 3 機関、217.581nm が 1 機関、217.649nm が 1 機関であった。うち 1 機関はジイソプロピルエーテル塩化物抽出法を併用した。また 1 機関は標準添加法で測定した。ICP 質量分析法が 1 機関あり、測定質量電荷比は m/z 121 であった。不参加 2 機関。CV 値は 7.24% で、ばらついた分析結果となった。

ジルコニウム(Zr)

ICP 発光法が 13 機関あり、測定波長は 339.198nm が 6 機関、343.823nm が 5 機関、339.295nm が 2 機関であった。うち 1 機関は標準添加法であった。CV 値は 10.3% で、ばらついた分析結果となった。

カルシウム(Ca)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 393.366nm が 6 機関、393.477nm が 2 機関、317.933nm が 1 機関であった。うち 1 機関は標準添加法であった。不参加 1 機関。CV 値は 17.7% で、ばらついた分析結果となった。

3. 結言

東海無機分析化学研究会の金属部会で共同分析試料にアルミニウム合金を取り上げるのは、2014 年 7 月から 2015 年 12 月に実施した名古屋市工業研究所提供の Al-Cu 系アルミニウム合金 A2014 以来である。分解が容易でない試料の溶液化は経験による部分が大きく、酸の種類と量、添加順序等の微妙な条件が問題となる。今回の試料についても、過去のアルミニウム合金に関する記録が非常に有用であった²⁾。

また、高純度金属中の不純物等に関する報告があった等、分析実務に携わって初めて知ることができる貴重な情報が得られた。このように当研究会の共同分析活動では、細かな分析操作に関する検討が盛んに行われており、分析技術の共有や継承に非常に有益であると考えます。

謝辞

試料提供、共同分析、および分析結果検討会にご協力くださいました東海無機分析化学研究会の会員各機関の皆様に、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本産業規格 JIS H 1352 「アルミニウム及びアルミニウム合金中のけい素定量方法」 など
- 2) 大橋芳明, 野々部恵美子, 柴田信行, 名古屋市工業研究所 研究報告, No. 103, pp. 14-17 (2018)

表1 Al-Si-Cu-Zn系アルミニウム合金 (日本軽金属(株)提供)

単位 (%)

	Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Mg
A	5.564 Ib	0.992 Ib	2.752 Ib	0.0338 Ib	0.200 Ib	0.288 Ib
B	5.71 Ib	0.959 Ib	2.67 Ib	0.0298 Ib	0.202 Ib	0.282 Ib
C	5.56 重b	0.978 Ia	2.67 Ia	0.039 Ia	0.200 Ia	0.290 Ia
D	5.60 重b	0.9885 Ia	2.744 Ia	0.033 吸a	0.1970 Ia	0.285 Ia
E	5.56 Ib	0.976 Ia	2.68 Ia	0.0330 Ia	0.199 Ia	0.280 Ia
F	5.55 Ib	0.987 Ia	2.76 Ib	0.0318 Ia	0.200 Ia	0.278 Ia
G	5.717 吸b	0.9904 吸	2.698 滴a	0.0373 吸a	0.2048 吸b	0.2837 滴a
H	5.374 Ib	0.993 Ia	2.716 Ia	0.0339 Ia	0.198 Ia	0.2796 Ia
I	5.559 重b	0.974 Ia	2.721 Ia	0.0338 Ia	0.197 Ia	0.281 Ia
J	5.66 Ib	0.973 Ia	2.65 Ia	0.0333 Ia	0.200 Ia	0.278 Ia
K	5.582 重b	0.9807 Ia	2.713 Ia	0.03446 Ia	0.2102 Ia	0.2809 Ia
L	5.52 Ib	0.97 Ib	2.68 Ib	0.0334 Ib	0.20 Ib	0.29 Ib
M	—	0.983 Ia	2.67 Ia	0.0339 Ia	0.201 Ia	0.283 Ia
平均値	5.5797	0.9804	2.7018	0.03388	0.2007	0.2830
標準偏差	0.0909	0.00998	0.0354	0.00226	0.00352	0.00416
C V (%)	1.629	1.018	1.311	6.674	1.755	1.469

	V	Ni	Ga	Zn	Cr	Sn
A	0.00669 Ib	0.148 Ib	0.00902 Ib	1.808 Ib	0.0323 Ib	0.1000 Ib
B	0.0062 Ib	0.139 Ib	—	1.77 Ia	0.0295 Ib	0.100 Ia
C	0.0070 Ia	0.140 Ia	0.0096 Ia	1.77 Ia	0.030 Ia	0.103 Ia
D	0.0074 Ia	0.1385 Ia	0.0081 Ia	1.788 原a	0.031 Ia	0.094 Ia
E	0.0065 Ia	0.136 Ia	0.00912 Ia	1.78 Ia	0.0320 Ia	0.0952 Ia
F	0.00658 Ia	0.130 Ia	0.00909 Ia	1.759 Ia	0.0310 Ia	0.103 Ia
G	0.00692 吸b	0.1530 吸a	0.00922 吸a	1.752 滴a	0.0310 Ia	0.1060 Ia
H	0.00721 Ia	0.132 Ia	0.00947 Ia	1.816 Ia	0.0295 Ia	0.0906 Ia
I	0.0076 Ia	0.142 Ia	0.0080 Ia	1.764 Ia	0.0314 Ia	0.0978 Ia
J	0.0071 Ia	0.138 Ia	0.0088 Ia	1.82 Ia	0.0333 Ia	0.0985 Ia
K	0.00706 Ia	0.1435 Ia	0.0081 Ia	1.796 Ia	0.03268 Ia	0.1034 Ia
L	0.0073 Ib	0.14 Ib	0.00852 Ib	1.81 Ib	0.0324 Ib	0.0997 Ia
M	0.00743 Ia	0.142 Ia	—	1.75 Ia	0.0313 Ia	0.0968 Ib
平均値	0.00700	0.1402	0.00882	1.7833	0.03134	0.09907
標準偏差	0.000410	0.00605	0.000565	0.0247	0.00119	0.00427
C V (%)	5.864	4.320	6.406	1.387	3.802	4.311

	Pb	Bi	Sb	Zr	Ca
A	0.174 Ib	0.0136 Ib	0.0101 Ia	0.0108 Ib	0.0044 Ia
B	0.175 Ia	0.0126 Ia	—	0.0084 Ia	0.00279 Ia
C	0.171 Ia	0.0094 Ia	0.0100 Ia	0.0096 Ia	0.0036 Ia
D	0.179 Ia	0.0100 原a	0.0103 Ia	0.010 Ia	0.0040 Ia
E	0.183 Ia	0.00880 Ia	0.00874 Ia	0.00875 Ia	0.00375 Ia
F	0.177 Ia	0.0104 Ia	0.0105 Ia	0.0106 Ia	0.00315 Ia
G	0.1886 Ia	0.00954 質a	0.00907 Ia	0.0112 Ia	0.00348 Ia
H	0.172 Ia	0.01145 Ia	—	0.00868 Ia	—
I	0.184 Ia	0.0131 Ia	0.0102 Ia	0.0112 Ia	0.0043 Ia
J	0.176 Ia	0.0088 Ia	0.0095 Ia	0.0107 Ia	0.0044 Ia
K	0.182 Ia	0.0087 Ia	0.0106 Ia	0.0100 Ia	0.0046 Ia
L	0.1813 Ia	0.0098 質b	0.0105 質a	0.0112 Ib	0.0040 Ib
M	0.177 Ia	—	0.0113 Ia	0.0114 Ia	0.00253 Ia
平均値	0.1785	0.01502	0.01007	0.01019	0.00375
標準偏差	0.00512	0.00175	0.000729	0.001053	0.000665
C V (%)	2.869	16.62	7.239	10.33	17.73

I : ICP発光法 重 : 重量法 吸 : 吸光度法 滴 : 滴定法 原 : 原子吸光法
 質 : ICP質量分析法 a : 酸分解法 b : アルカリ分解法

改質された園芸用パーライトによるアンモニウムイオンの吸着

(2)

林朋子、柴田信行、岸川允幸、石垣友三、木下武彦、大岡千洋、
萩尾健史*、市野良一*

Adsorption of Ammonium Ions by Modified Perlite(2)

Tomoko HAYASHI, Nobuyuki SHIBATA, Nobuyuki KISHIKAWA, Yuzo ISHIGAKI,
Takehiko KINOSHITA, Chihiro OOKA, Takeshi HAGIO* and Ryoichi ICHINO*

Abstract: Inexpensive process for removal of nitrogen-containing chemical species from wastewater has been required in plating industries to meet the current effluent standard in Japan (lower than 100 mg/L). In our previous works, a commercially available gardening perlite was modified by treating it with aqueous NaOH solution for preparation of inexpensive adsorbent, and adsorption performance of the modified perlite showed potential applicability for removal of ammonium ion in wastewater. In this work, the effect of the adsorption ability of ammonium ion on particle size of the modified perlite was examined for the optimization of particle size. Adsorption performance was found to be higher with smaller particle size, while the performance leveled off when the particle size was 500 μ m or less. Adsorption test of ammonium ion was also examined by using a model wastewater and showed little effect of coexisting species (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , acetate and citrate ions) on the adsorption performance.

1. 緒言

平成 28 年 7 月よりめっき排水の窒素系成分に対して一律排水基準が適用され、その排水基準が 300 mg/L から 100 mg/L へ変更された¹⁾。めっき排水中の窒素系成分は平均 120 mg/L 程度と比較的低濃度であるが、処理容量が多量のため、排水基準値を満たすための安価な処理方法が求められている。

本研究では、安価な園芸用パーライト(主成分: SiO_2 、 Al_2O_3)を水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液で処理し(図 1 参照)、比表面積を約 3 倍(改質前 8.6 m^2/g 、改質後 23.7 m^2/g)にしたパーライト(以下、改質材と表記)を作製し、アンモニウムイオン(NH_4^+)に対する吸着能を評価した。

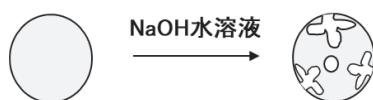


図 1 NaOH 処理前後のパーライト粒子のイメージ図

前々報²⁾の吸着実験では、吸着能評価を NH_4^+ の初期濃度 100 mg/L で行ったところ、元の園芸用パーライトの吸着率が 29%であったのに対して、改質材の吸着率は 89%まで向上することがわかっている。前報³⁾の吸着実験では、Langmuir プロットの相関係数は 0.9855 であり、本改質材による NH_4^+ の吸着は Langmuir 型で近似され、単分子層吸着と考えられることがわかっている。本報告では、 NH_4^+ の吸着能より改質材の最適な粒径の検討とモデルめっき排水を用いた吸着実験を行った。

2. 実験方法

2.1 試料作製

改質材の作製方法を図 2 に示す。園芸用パーライトを乳鉢で粉碎した後、ふるいで粒径を①3 mm 以上、②1~3 mm、③500 μm ~1 mm、④100~500 μm 、⑤25~100 μm の 5 種類に分類した。その後、それぞれを 4 mol/L NaOH 水溶液で処理温度を約 50 $^{\circ}\text{C}$ 、処理時間を 24~72 h としてかく拌し、再びふるいで上記の 5 種類に分類して作製した(以後、それぞれ改質材①~⑤と表記)。

*名古屋大学

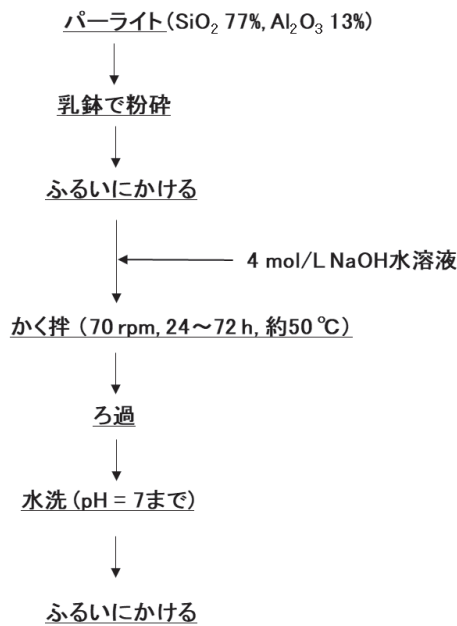


図2 改質材作製方法

溶液の pH は pH メーター (pH METER AP-20, (株) エー・アンド・デイ) を用いて測定した。溶液量の少ない場合には、pH 試験紙 (MACHERY-NAGEL) を用いた。

2.2 元素分析

試料の元素分析は波長分散型蛍光 X 線分析装置 (ZSX Primus IV, リガク (株)) を用いて行った。

2.3 吸着実験

まず、塩化アンモニウム水溶液を用いて吸着実験を行った。次に、めっき排水中の重金属イオンを除去した後の放流水には、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 CH_3COO^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 K^+ 、クエン酸 (キレート剤) が含まれているため⁴⁾、塩化アンモニウム水溶液、酢酸ナトリウム水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、リン酸二水素ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液、クエン酸水溶液を用いてモデルめっき排水を調製し、吸着実験を行った。

塩化アンモニウム水溶液のみを用いた場合の吸着実験の手順を図3に示す⁵⁾。50 ml バイアルに 1000 mg/L の塩化アンモニウム水溶液 (pH = 7) を 25 ml 加え、そこに改質材 1 g を投入し、振とう機 (UNITHERMO SHAKER NTS-1200, 東京理化器械 (株)) により 100 rpm で振とうさせ

た。吸着後の NH_4^+ 濃度はインドフェノール青法により分光光度計 (U5100, (株) 日立ハイテックサイエンス) を用いて、637 nm の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線を用いて計算して求めた。

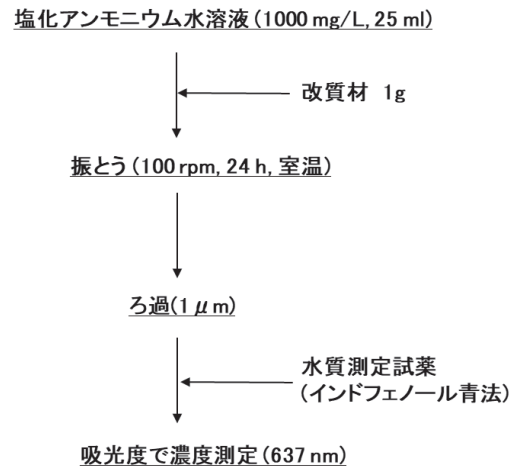


図3 吸着実験方法

モデルめっき排水を用いた場合も手順は同様であるが、各水溶液の濃度をそれぞれ 100 mg/L とした。

2.4 吸着前後の改質材の赤外吸収スペクトルの比較

NH_4^+ 吸着前後の改質材につき KBr 錠剤法で赤外吸収スペクトル測定試料を作製し、赤外分光光度計 (FT/IR-410, 日本分光 (株)) を用いて測定した⁶⁾。

2.5 改質材の SEM による表面観察

園芸用パーライトと 2.1 節における NaOH 水溶液での処理時間 24, 48, 72 h の改質材の表面観察を電子顕微鏡 (Miniscope TM-1000, (株) 日立ハイテック) を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 元素分析

元の園芸用パーライトと改質材の元素分析結果から Si/Al 比を比較した結果を図4に示す。改質材で Si/Al が減少するのは、 SiO_2 が Al_2O_3 に比べて優先的に溶解しているためであると考えられる。

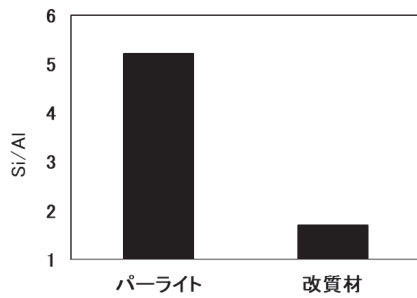


図4 園芸用パーライトと改質材の Si/Al 比の比較

また、園芸用パーライト中の Si-O-Si の結合の一部が改質材作製時の NaOH 処理の際に Na^+ によって切断され、Si-O- Na^+ になり、 Na^+ とのイオン交換で NH_4^+ が吸着されると考えられる⁷⁾。

3.2 NH_4^+ 吸着実験

改質材の粒径と NH_4^+ 吸着率の関係を図 5 に示す。改質材作製時の NaOH 処理時間 (図 2 参照) が 48 h と 72 h の 2 種類の改質材の結果を示す。改質材①~④では粒径が小さいほど NH_4^+ 吸着率は高いが、④と⑤では同等の吸着率を示した。

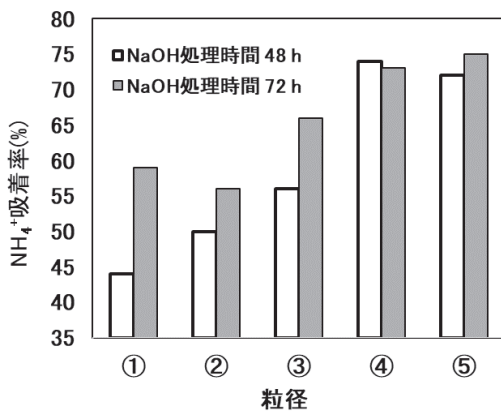


図5 吸着材の粒径と NH_4^+ 吸着率の関係

吸着材の粒径と NH_4^+ 吸着速度の関係を調査した。改質材④と⑤の場合は、1h 後には平衡に達していたが、吸着材①の場合は、24 h 後も平衡に達していなかったことから、従来から報告されている通り、粒径が小さいほど吸着速度は速いことがわかったが⁸⁾、改質材④と⑤では同等の吸着速度を示した。

3.3 NH_4^+ 吸着前後の赤外吸収スペクトルの比較

図 6 に改質材⑤のアンモニウムイオン吸着前、吸着後の赤外吸収スペクトルを示す。吸着前、吸着後を比較すると、吸着後は 3,200 と 1,400 cm^{-1} 付近に NH_4^+ を示す吸収がみられ、 NH_4^+ の吸着が確認された⁵⁾。

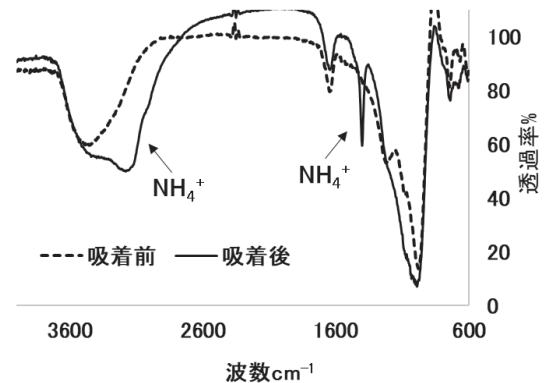


図6 吸着前後の赤外吸収スペクトルの比較

3.4 吸着材の SEM による表面観察

図 7(a)-(d) に改質材⑤の表面観察の結果を示す。(a)-(d) は順に園芸用パーライト、2.1 節での NaOH 処理時間が 24, 48, 72 h の改質材⑤の 5,000 倍での反射電子像である。NaOH 処理時間が長くなるにつれ、表面が粗くなっていることがわかる。これは 3.1 節での推測によるものであり、吸着率が向上する理由であると考えられる。

3.5 モデルめっき排水を用いた場合の NH_4^+ 吸着率への影響

改質材⑤を用いた NH_4^+ の吸着率は、 NH_4^+ のみの場合が 84%であったのに対して、共存イオン (NH_4^+ , Cl^- , CH_3COO^- , Na^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ , クエン酸 (キレート剤) が存在する場合も 83%で標準液と同様の高い吸着能が得られた。これは、これまでの研究で本吸着は陽イオン交換によるものと考えられており、本条件では Na^+ や K^+ より NH_4^+ が選択性が高いためと考えられる。

4. 結言

NaOH で処理した園芸用パーライトを用いて NH_4^+ の吸着実験を行ったところ、 NH_4^+ の吸着材として適用できる可能性があり、吸着材の最適粒径は 500 μm 以下であることがわかった。また、モデルめっき排水を用いた場合も NH_4^+ のみの場合と同等の吸着能が得られることがわかった。

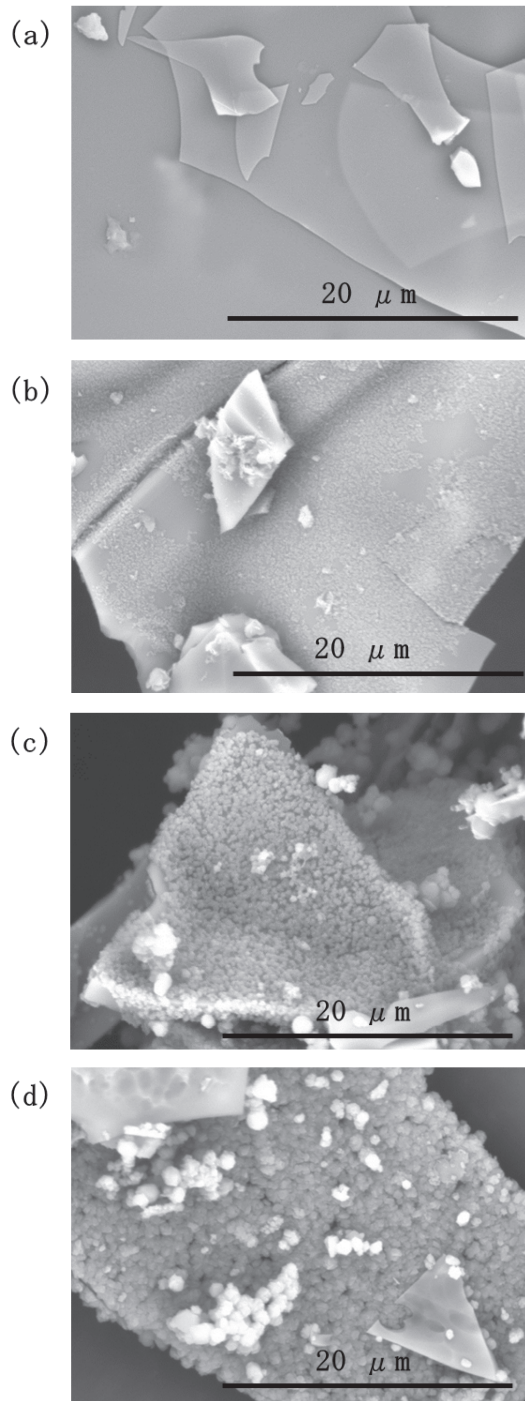


図7 園芸用パーライト(a)と改質材⑤((b)-(d))の表面観察

参考文献

- 1) 環境省：工業分野の暫定排水基準の見直しに係る検討結果, <https://www.env.go.jp/press/files/jp/29579.pdf>
- 2) 林朋子、柴田信行、石垣友三、木下武彦、小野さとみ、山口浩一：名古屋市工業研究所 研究報告 No. 105, pp. 18-21(2020)
- 3) 林朋子、柴田信行、岸川允幸、石垣友三、木下武彦、大岡千洋：名古屋市工業研究所 研究報告 No. 106, pp. 25-28(2021)
- 4) 電気亜鉛めっき：学校法人鉄鋼学園(2009)
- 5) 土手裕、関戸知雄、元山健司郎、上田浩三、阪本亮一、鈴木敏征、佐野修司：廃棄物資源循環学会論文誌, **27**, pp. 23-29(2016)
- 6) 浅岡聡、川合恵、青野求：日本土壤肥料学雑誌, **77**[5], pp. 533-539(2006)
- 7) 富田克利：岩石鉱物鉱床学会誌, 58, pp. 55-66(1967)
- 8) 小野勇次、天野佳正、相川正美、町田基：化学工業論文集, **37**[1], pp. 22-27(2011)
- 9) 石黒宗秀、岩田進午：農業土木学会誌, **56**[10], pp. 1017-1024(1988)

メタクリレートモノマーに対して嵩高い動的共有結合が示す 連鎖移動反応抑制効果の評価

相羽 誉礼

Evaluation of Low Radical-transfer Constant of Various Alkylmethacrylate for Bulky Dynamic Covalent Bond

Motohiro AIBA

1. 緒言

近年、一定条件下において選択的且つ可逆的な付加・開裂反応および交換反応を実現する、動的共有結合 (Dynamic Covalent Bond; DCB) と呼ばれる特殊な化学結合を利用した自己修復性材料の開発が盛んに行われているが、その機能特性は DCB の性質に強く依存し、比較的温和な条件で駆動する DCB の開発が求められている¹⁾。大気下で、触媒不要かつ 80 °C 以上の加熱で駆動する bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl) disulfide (BITEMPS-S2) は、温和な条件で駆動する DCB であるが、架橋点に BITEMPS-S2 を含む架橋 poly(*n*-hexyl methacrylate) (PHMA) の自己修復性は 100 °C・24 時間加熱下で元の力学物性を 95 % 以上修復するものの 90 °C 以下では十分な性能を示さない²⁾。筆者の先行研究において、BITEMPS-S2 を凌ぐ新規な DCB として bis(2,6-bis[spirocyclohexyl]piperidin-1-yl) trisulfide (BIBSCPS-S3) を開発し、その架橋 PHMA は 90 °C・24 時間加熱下においても定量的な修復性を示した³⁾。さらに、BIBSCPS-S3 が示す優れた自己修復性は立体的高高さの増加に伴う、①S-S 結合の結合解離エネルギーの低下、及び、②ラジカル重合時の S-S 結合への連鎖移動反応抑制によって保持された架橋点の動的共有結合性、によると示唆された。しかしながら、ラジカル重合に適用した例は *n*-hexyl methacrylate (HMA) しか無い。

そこで、本研究では BIBSCPS-S3 のラジカル重合時の連鎖移動反応抑制効果の一般性を検証するため、Mayo 式に基づいたアルキル鎖長の異なるメタクリレートモノマーに対する BIBSCPS-S3 の連鎖移動定数の算出およびそのモノマーから成る架橋高分子の応力緩和測定による内部構造評価を行った。

2. 実験方法

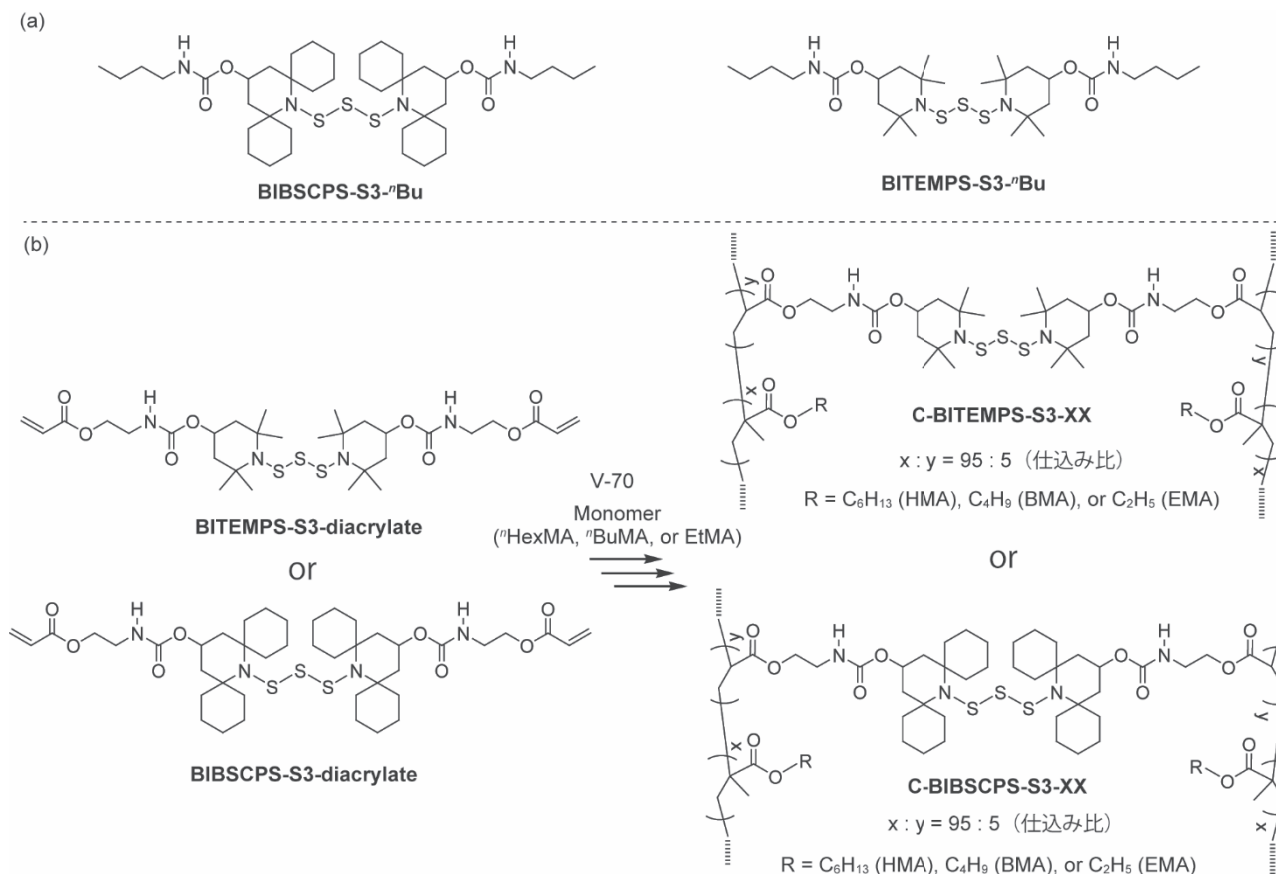
2.1 材料合成

既報に従って³⁾、BIBSCPS-S3-*n*Bu 及び BITEMPS-S3-*n*Bu を合成した(式 1(a))。各化学構造は ¹H 及び ¹³C NMR、FTIR、元素分析または質量分析によって確認した。

式 1(b) に、架橋点に BITEMPS-S3 あるいは BIBSCPS-S3 部位を持つ架橋体 (C-BITEMPS-S3-XX 及び C-BITEMPS-S3-XX : ここで、XX は重合に用いたモノマー成分を示す) のフリーラジカル重合を示す。ここでは、モノマーとして HMA、*n*-butyl methacrylate (BMA)、又は、ethyl methacrylate (EMA) を、架橋剤として BITEMPS-S3 又は BIBSCPS-S3 系 diacrylate 化合物を、室温系ラジカル重合開始剤である V-70 を用いた。架橋剤の割合は全体の 5 mol%、主鎖成分の割合は 95 mol% とした。各モノマー及び溶媒は事前に蒸留精製を行った。得られた架橋体を chloroform と methanol 混合溶液で洗浄して未反応物を除去し、空気下での乾燥 (6 h) と減圧加熱乾燥 (50 °C、24 h) を経て無色透明なフィルムを得た。

2.2 連鎖移動定数の算出のための実験

HMA を例として実験操作を以下に示す。HMA (2179.2 mg, 16.0 mmol)、BITEMPS-S3-*n*Bu (12.1 mg, 0.02 mmol)、V-70 (49.3 mg, 0.16 mmol)、DMAc (16.8 mL) を二口フラスコに投入し、凍結脱気後に実験系をアルゴン雰囲気で満たした。30 °C で 2 時間反応させた後、反応溶液をメタノールへ再沈殿してポリマーを単離した。得られたポリマーは室温で 24 時間減圧乾燥し、GPC により分子量を測定した。モノマー対開始剤のモル比は 100:1 で固定の下、モノマー対連鎖移動剤 (Chain-transfer Agent; CTA) のモル比を 1:400、1:200 とし同様の実験操作を行った。EMA 及び BMA についても同様の条件で実験を行った。



式 1 (a)BIBSCPS-S3-*n*Bu 及び BITEMPS-S3-*n*Bu の化学構造。(b)BITEMPS-S3 または BIBSCPS-S3 含有ジアクリレートを用いた様々な架橋ポリメタクリレート(C-BITEMPS-S3-XX 及び C-BIBSCPS-S3-XX)の合成

3. 結果と考察

3.1 連鎖移動定数

CTA としての BIBSCPS-S3-*n*Bu 及び BITEMPS-S3-*n*Bu に対する各種モノマー (HMA, BMA, EMA) の連鎖移動定数 (Chain-transfer Constant; C_{tr}) は下記の Mayo 式に基づいて決定した。

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n0}} + C_{tr} \left(\frac{[S]}{[M]} \right)$$

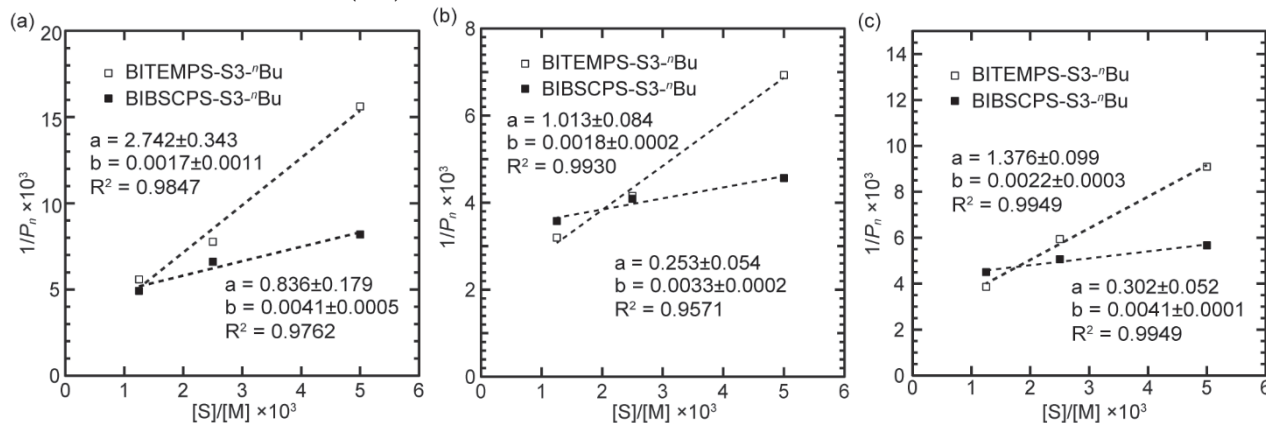


図 1 BIBSCPS-S3-*n*Bu 及び BITEMPS-S3-*n*Bu の(a) EMA、(b)BMA、及び、(c)HMA に対する Mayo plot

ここで、 P_n は各 CTA 存在下での数平均重合度、 P_{n0} は CTA 非存在下での数平均重合度、 $[S]$ は CTA のモル濃度、 $[M]$ はモノマーのモル濃度である。

図 1 に各モノマー及び各 CTA における $1/P_n$ 対 $[S]/[M]$ のプロットを示す。全てのプロットにおいて決定係数は 95%以上の精度を示し、直線の勾配から C_{tr} を算出した。各モノマーに対する C_{tr} を表 1 に示す。全てのモノマーにお

いて、BIBSCPS-S3-ⁿBu の C_{tr} の値は BITEMPS-S3-ⁿBu と比較して 1/3 以下の値であった。これより、BIBSCPS-S3 骨格中の嵩高い spirocyclohexyl 基に起因した立体障害の増幅による連鎖移動反応抑制の効果は HMA にだけで無くアルキル鎖長の短い EMA に対しても有効に作用することが明らかとなった。

表 1 各 CTA に対する連鎖移動定数 (C_{tr})

CTA	EMA	BMA	HMA
BITEMPS-S3- ⁿ Bu	2.74	1.01	1.38
BIBSCPS-S3- ⁿ Bu	0.84	0.25	0.30

3.2 応力緩和測定による架橋高分子構造評価

続いて、式 1(b) に基づき、BITEMPS-S3 又は BIBSCPS-S3 系 diacrylate 架橋剤と各モノマー (HMA、BMA、EMA) を用いたフリーラジカル重合によって架橋高分子 (C-BITEMPS-S3-XX または C-BIBSCPS-S3-XX) を合成した。各架橋高分子のガラス転移温度を表 2 に示す。

DCB を有する架橋高分子は結合交換反応に基づいて印加応力を散逸することが知られているため²⁾、応力緩和測定による各架橋高分子の内部構造及び結合交換反応性の評価を行った。140 °C 加熱下、3 % の歪みを印加した際の応力の経時変化を観察した (図 2)。全ての C-BITEMPS-S3-XX 及び C-BIBSCPS-S3-XX は印加応力を散逸させ、DCB 由来の結合交換性が作用することが確認された。また、応力緩和における印加応力と測定応力の比 (σ/σ_0) の値は全ての温度において完全に緩和せず、残留応力が見られた。

次いで、回帰分析による測定データの解析を試みた。一般的に粘弾性体の応力緩和曲線は、単一の緩和機構から成る Maxwell モデルに基づいて回帰分析される。しかし、今回得られた曲線に対して Maxwell モデル利用した回帰分析は上手くフィッティング出来ず、単一の緩和機構ではないことが示唆された。そこで、複数の緩和機構が存在する下での粘弾性体の応力緩和を記述する際に用いる伸長指数関数である、以下の Weibull and Kohlrausch-Williams-Watt 式 (W-KWW 式) を適用した。

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau^*} \right)^\beta \right\} + \frac{\sigma_{perm}}{\sigma_0}$$

ここで、 $\beta (0 \leq \beta \leq 1)$ は緩和時間分布、 τ^* は特性緩和時間、 σ_{perm}/σ_0 は $t = \infty$ における永久残留応力である。また、平均緩和時間 ($\langle \tau \rangle$) を以下の式で算出した。

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau^* \Gamma(1/\beta)}{\beta}$$

ここで、 Γ はガンマ関数である。W-KWW 式を用いた回帰分析結果を表 2 に示す。 $\langle \tau \rangle$ は高温ほど低下し、DCB における結合交換反応は高温ほど促進されることが分かった。また、活性化エネルギー (E_a) を $\ln(\tau)$ 対 $1/\text{temperature}$ における勾配から算出したところ、C-BIBSCPS-S3-XX は 12.1-18.0 kcal/mol であり、C-BITEMPS-S3-XX (21.4-31.8 kcal/mol) と比較して低い値を示した。これは、piperidine 環上の嵩高い spirocyclohexyl 基に起因する立体障害の増加が架橋高分子中での熱交換反応性を促進していることを意味する。 σ_{perm}/σ_0 に関しては、C-BIBSCPS-S3-XX が 0.02-0.07 であり、C-BITEMPS-S3-XX

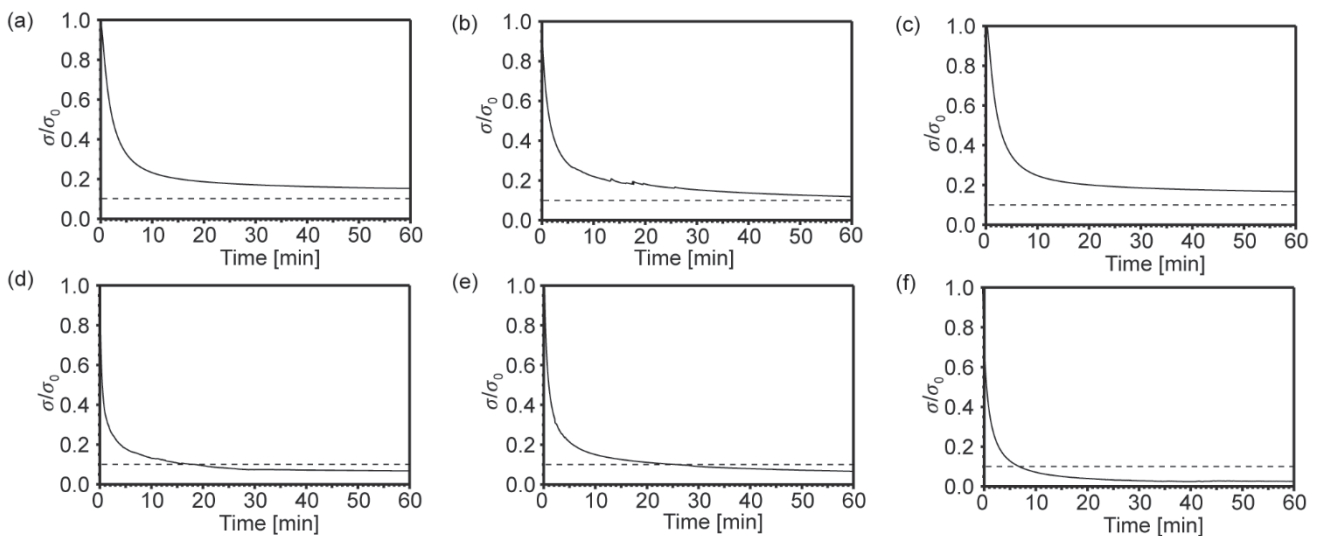


図 2 BIBSCPS-S3-XX 及び BITEMPS-S3-XX ((a,d) EMA、(b,e)BMA、及び、(c,f)HMA)における応力緩和曲線

表2 W-KWW 式に基づいた応力緩和曲線の回帰分析により得た各パラメータ

polymer	ガラス転移温度	τ^*	β	σ_{perm}/σ_0	$\langle\tau\rangle$	E_a
	[°C]	[min]	[-]	[-]	[min]	[kcal/mol]
C-BITEMPS-S3-EMA	43.0	1.16	0.61	0.15	1.68	31.8
C-BITEMPS-S3-BMA	21.9	1.65	0.51	0.12	3.12	25.1
C-BITEMPS-S3-HMA	11.7	1.12	0.51	0.17	2.12	21.4
C-BIBSCPS-S3-EMA	37.5	1.10	0.55	0.07	2.40	12.1
C-BIBSCPS-S3-BMA	20.7	1.11	0.45	0.07	2.69	15.9
C-BIBSCPS-S3-HMA	12.4	1.15	0.51	0.02	2.21	18.0

(0.12-0.17) と比較して低い値を示した。つまり、BIBSCPS-S3 における S-S 結合への連鎖移動反応は、アルキル鎖長の短いメタクリレートモノマー由来の架橋高分子合成時においても強く抑制されたと考えられる。従って、BIBSCPS-S3 を架橋点に有し、アルキル鎖長の異なる架橋ポリメタクリレートの作成時において、動的共有結合性を損なうことなく BIBSCPS-S3 部位を架橋点として導入出来たことが判明した。

4. 緒言

本研究は、BIBSCPS-S3 のラジカル重合時の連鎖移動反応抑制効果の一般性を検証するため、Mayo 式に基づいたアルキル鎖長の異なるメタクリレートモノマーに対する連鎖移動定数の算出およびそのモノマーから成る架橋高分子の応力緩和測定による内部構造評価を行った。メタクリレートモノマーとして EMA、BMA、HMA を用いた際の連鎖移動定数は全てにおいて BIBSCPS-S3 が BITEMPS-S3 と比較して約 1/3 となった。また、ラジカル重合によって作成した BIBSCPS-S3 を架橋点に有する架橋ポリメタクリレートにおける応力緩和測定で観測される永久残留応力は、用いたモノマーに依らず 0.1 以下の値となった。これより、BIBSCPS-S3 における立体障害効果に起因する連鎖移動抑制効果の一般性を確認し、動的共有結合性を保持したまま架橋高分子をラジカル重合で合成できることを確認した。これらの結果から、BIBSCPS-S3 の示す優れた自己修復性は、用いるモノマーの種類に依らず発現されると考えられ、硬い高分子から柔らかい高分子など様々な性質の高分子に対して適用可能であることを明らかとした。

謝辞

本研究は公益財団法人内藤科学技術振興財団 2021 年度研究助成金交付により遂行されたものである。ここに記し深謝の意を表す。

参考文献

- 1) H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki and A. Takahara: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**[14], pp.4064-4065(2003).
- 2) A. Takahashi, R. Goseki and H. Otsuka: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**[8], pp.2016-2021(2017).
- 3) M. Aiba, T. Koizumi, K. Okamoto, M. Yamanaka, M. Futamura, Y. Ishigaki, M. Oda, C. Ooka, A. Takahashi and H. Otsuka: *Mater. Adv.*, **2**[2], pp.7096-7714(2021).

各種耐候性試験機における色差の比較

巢山拓、丹羽淳

Comparison of Color Differences Using Various Types of Accelerated Weathering Instruments.

Taku SUYAMA and Atsushi NIWA

1. 緒言

耐候性試験は、有機材料、塗膜や木材などを対象として、自然環境による劣化具合の傾向を評価する試験である。耐候性試験は、屋外暴露試験と促進耐候性試験に大別される。屋外暴露試験は、自然環境下に対象物を暴露する試験のため、自然環境による劣化を実現できるが、結果が出るまでに長期間要することや、暴露地によって気候条件が異なるといった問題点がある。一方で、促進耐候性試験は、人工光源を用いて強力な紫外線照射を行うため屋外暴露試験より短時間で劣化傾向を把握できる¹⁾。このため、適切な促進耐候性試験の実施は効率的な製品開発において非常に重要である。

促進耐候性試験機は、光源の種類によって紫外部での放射照度や波長分布が異なり、それぞれに特徴を有する。例えば、サンシャインカーボンアーク灯やキセノンアークランプは波長分布の全体もしくは一部（紫外部立ち上がり）が太陽光の波長分布と近似しているため、屋外暴露試験との相関性に比較的優れる。一方で、メタルハライドランプは波長分布の中で紫外部に非常に急峻なピークを持ち、促進性に優れる。このような特徴の違いから、促進耐候性試験は試験機の光源や試験対象物の材質によって、劣化の程度が異なるため、屋外暴露試験の相当年数を同一として試験条件を設定した場合でも結果の比較には注意が必要となる²⁾。

本研究ではサンシャインカーボンアーク灯を使用したサンシャインウェザーメーターと、メタルハライドランプを使用した超促進耐候性試験機の二機種を用いて、塗装を施したスチール板に屋外暴露同一（50、100、200日）相当時間の紫外線を照射し、色差比較を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 耐候性試験

実験には、スガ試験機（株）製 サンシャインウェザーメーター 型式 S80HBBR（以下「サンシャイン」）と岩崎電気（株）製 超促進耐候性試験機 型式 SUV-W161（以下「メタルハライド」）を用いた。各装置において屋外暴露約 50、100、200 日相当の紫外線照射を実施した。年間の全天日射量及び太陽光の分光分布³⁾から導出した照射時間及び放射照度（300～400 nm）を表 1 に示す。いずれの装置ともに、試験槽内に搭載された黒板 (BP) での温度 63 °C、湿度 50 %RH の設定とした。シャワー（試験サンプルに散水する）に関して、サンシャインでは規格⁴⁾に記載される一般的な条件（60 分間中 12 分のシャワー）とし、メタルハライドは特に規格等がなく、一般的な条件が定義できないためシャワー無とした。試験サンプルは、焼付塗装のうち比較的安価でよく用いられるメラミン焼付塗装（赤、青、白）を施したスチール板（60 mm×80 mm×0.4 mm）を使用した。

表 1 屋外暴露 50, 100, 200 日相当の紫外線照射時間

屋外暴露 相当日数	サンシャイン (放射照度 78.5 W/m ²)	メタルハライド (放射照度 1500 W/m ²)
50 日	150 h	8 h
100 日	300 h	16 h
200 日	600 h	32 h

2.2 色差試験

耐候性試験の前後で試験サンプルの測色を行い、劣化具合を色差で評価した。色差の評価には、コニカミノルタジャパン（株）製 分光測色計 型式 CM-3600d を用いた。色空間は、物体の色を表すのにあらゆる分野で広く用いられ、概ね人間の色覚に均等である L*a*b*表色系を使用し、正反射光を除いた反射光のみを

評価する SCE（外観検査で用いられる指標）方式で測定した。

3. 結果および考察

各耐候性試験機での紫外線照射後の色差測定結果を、横軸に屋外暴露相当日数、縦軸に紫外線未照射サンプルとの色の違いを表す色差 ΔE^*ab として図 1 に示す。

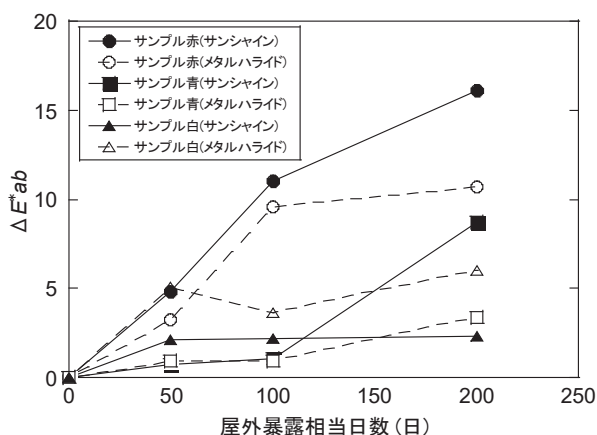


図 1 耐候性試験後の色差比較

今回、屋外暴露相当日数が同一となる紫外線照射時間として耐候性試験を実施したが、図 1 より、サンプル（青）50 日、100 日相当以外では耐候性試験機二機種による色差は同程度とはならなかった。

この理由を、各促進耐候性試験機の波長分布から考える。サンシャインは紫外外部立ち上がり部分が太陽光と近似している⁵⁾が、メタルハライドは太陽光の 20~30 倍の紫外線量を照射する⁶⁾。光源から試験サンプルに照射されるエネルギー E を式 (1) に示す。

$$E = h\nu \quad \text{式(1)}$$

$$= hc/\lambda$$

h : プランク定数, ν : 光の振動数

c : 光の速度, λ : 波長

式(1)より、短波長の光ほどエネルギーが高くなり、わずかな放射照度の差でもエネルギーは大きな差となることがわかる。つまり、サンシャインとメタルハライドにおいて、紫外部の放射照度 (300~400nm) の値から屋外暴露相当時間を同一とした場合でも、波長分布の差から試験サンプルに照射するエネルギーが異なる

ため色差に差異が生じたと考えられる。またサンシャインの場合は、シャワーによる加水分解等の紫外線劣化がより促進された可能性も考えられる。

次に各色の色差変化の傾向を図 1 よりみると、サンプル（赤）はサンシャインの方がメタルハライドよりも色差変化が大きく、屋外暴露相当日数の増加に伴って両者の差が概ね大きくなる傾向となった。サンプル（青）も 200 日相当において、サンシャインの方が色差変化は大きくなった。一方、サンプル（白）は、メタルハライドの方がサンシャインよりも色差が大きくなった。また、他の色と比べて屋外暴露相当日数の増加に伴う色差の増加はあまり見られなかった。

各色で色差変化の傾向が異なった理由として、サンプル（赤）、（青）は有彩色のため紫外線照射による退色が色差増加の主要因として考えられる。サンプル（白）では無彩色のため紫外線照射による黄変が色差増加の主要因として挙げられる。今回のサンプルでは、サンシャインがより退色を促進させ、メタルハライドがより黄変を促進させた可能性が考えられる。またサンプル（白）は光源からの入射光を反射し、吸収が生じにくいため、屋外暴露相当日数の増加に伴う色差の増加が小さかったと考えられる。

4. 結言

屋外暴露試験相当日数を同一として、耐候性試験機二機種を用いた色差の比較試験を行った。光源の波長分布の違いにより、試験サンプルへ照射するエネルギーに差異が生じた結果、色差は二機種で同じにはならなかった。このように耐候性試験では、各試験機の特徴（光源の波長分布など）を理解することが、適切な試験結果の検討につながる。また照射時間の他に BP 温度、湿度、シャワー有無や結露有無なども重要な要素として考える必要がある。

参考文献

- 1) 渡辺真: “塗膜・プラスチックの促進耐候性試験機と試験方法”, 色材協会誌, **84**[4], pp. 152-158 (2011)
- 2) 深谷憲男 他: “暴露試験における各種人工光源と太陽光の相関研究”, あいち産業科学技術総合センター研究報告, **5**, pp. 130-133 (2016)

- 3) “Solar Spectral Irradiance”, CIE Technical Report, **85**, (1989)
- 4) 日本産業規格 JIS D 0205-1987:自動車部品の耐候性試験方法
- 5) スガ試験機 促進耐候性試験機 総合カタログ
- 6) “促進耐候性試験機の現状”, IWASAKI テクニカルレポート, (2013)

エポキシ樹脂中でのジベンズアゼピン含有ポリマーの蛍光挙動

林英樹、石垣友三、小田三都郎

エポキシ樹脂は、接着剤などにも使用されている代表的な熱硬化性樹脂であり、様々な分野への応用展開が試みられている。一般に、エポキシ樹脂の硬化はエポキシ化合物とアミン化合物の反応によって起こると考えられている。その一方で、筆者らは、架橋ジフェニルアミン系ポリマーがプラスチックに蛍光特性を与える添加剤として有効なことを示している。そこで、*N*-アミノアルキル置換ジベンズアゼピン (**Azep**) および関連化合物について、エポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合の蛍光特性の評価を行った。

本研究で用いたジベンズアゼピン化合物を図 1(a) に示す。また、エポキシ樹脂化合物は市販のビスフェノール A ジグリシジルエーテル (**BADGE**、図 1(b)) を用いた。

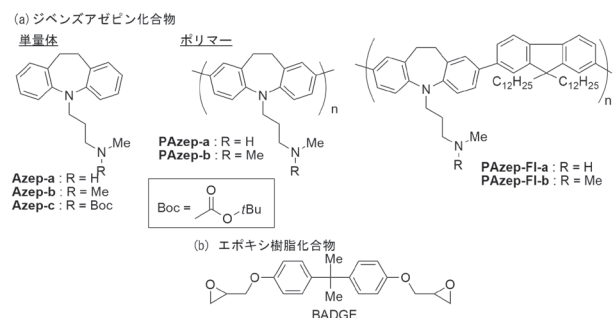


図 1 ジベンズアゼピン化合物とエポキシ樹脂化合物

まず、単量体と **BADGE** の混合物の DSC 測定を行ったところ、**R = H** および **Me** の場合、**BADGE** 単独では観測されなかった発熱ピークが観測されたことから、これらの化合物がエポキシ樹脂の硬化剤として有効であることが示唆された。これに対し、**R = Boc** の場合は **BADGE** との混合物の発熱が認められなかった。そこで、**R = H** および **Me** のポリマー (**PAzep-a**, **PAzep-b**, **PAzep-FI-a**, **PAzep-FI-b**) と **BADGE** の混合物の DSC 測定を行ったところ、単量体の場合と同様、発熱ピークが観測された。続いて、これらのポリマーによる **BADGE** の硬化について検討した。有機溶媒への溶解性が低く、サンプル調整ができなかった **PAzep-a** 以外のポリマーにおいては **BADGE** との混合物の基板への膜キャストが可能であった。この塗膜を (発熱ピーク温度 + 20) °C で 60 分加熱することにより、**BADGE** の硬化膜が生成した。硬化による蛍光スペクトルの変化を図 2 に示す。硬化剤として第

二級アミン (**PAzep-FI-a**) を用いた硬化膜については蛍光極大波長が短波長シフトしたのに対し、第三級アミン (**PAzep-b**, **PAzep-FI-b**) を用いた硬化膜では硬化による長波長シフトが確認できた。また、**BADGE** とこれらのポリマーの混合物をガラス基板ではさんで硬化膜作成と同様の条件で加熱したところ、基板同士の接着が認められ、さらに、この接着物は塗膜の硬化物と同様の蛍光挙動を示した。

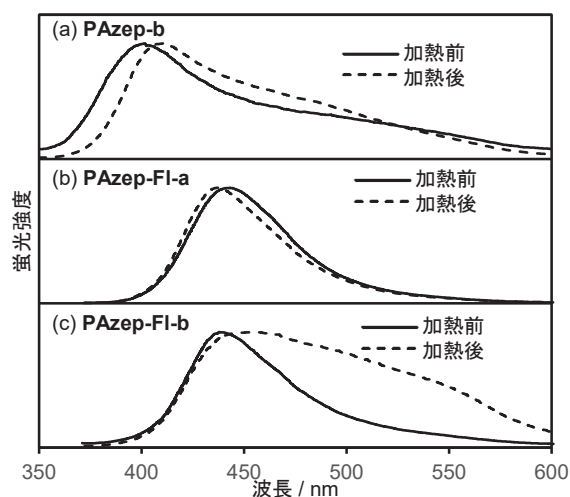


図 2 用いる硬化剤による蛍光スペクトルの変化

ここで、蛍光極大波長のシフトが **R** により変化した理由については以下のように考えられる。**R = H** の場合、**NH** がエポキシ基と化学結合をすることによりポリマーの分子間距離が広がるために短波長シフトすると考えられる。この挙動は、**PAzep-FI** を用いて相容性の評価を行った場合と同様であった。これに対し、**R = Me** の場合、エポキシ樹脂とポリマーの化学結合が生成しないためにポリマーの硬化物中へのさらなる凝集が起こることにより長波長シフトすると考えられる。

この結果は、エポキシ樹脂の硬化や接着を蛍光測定によりモニタリングできる可能性を示したものである。エポキシ樹脂や硬化剤の選択により、さらなる機能性素材への展開が期待できる。

掲載誌: *Analytical Sciences*, **37** [7], pp. 997-1001 (2021).

Fluorescent behavior of dibenzazepine-containing polymers in epoxy resin.

Hideki HAYASHI, Yuza ISHIGAKI, and Mitsuo ODA

顕微ラマン分光法を用いた μm 空間分解能ひずみセンシングにおける CNT 膜の微細構造の違いによる検出特性の変化

三宅卓志*、向江啓太*、中澤竜太*、林英樹、二村道也

微小部のひずみ検出は、製品の破壊予測等で重要な技術と考えられる。顕微ラマン分光によるひずみ測定法は、高い空間分解能を有する一方、適用できる対象材料が制約されるといった課題がある。それを克服するための手法として、ラマン活性化化合物を塗膜する、というものが挙げられる。塗膜としてカーボンナノチューブ(CNT)を分散させたものが提案されているが、センシング材である CNT の配向や分散など膜の微視的構造とセンサ特性は明確にされていない。そこで本研究においては、カーボンナノチューブ(CNT)を分散させたヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を PET 基材にスピコートし配向や分散を変化させた膜をサンプルとして特性評価を行った。すなわち、CNT を均一分散した溶液を種々の回転数でスピコートすることにより配向度の異なる試験片とし、配向度の違いによるひずみによるラマンスペクトル変化(ひずみ感度)の差を調べた。CNT の配向度の違いの他、配向の影響として照射レーザー光の偏光方向との相対角度についても検討した。配向度はスピコーターの回転数を変えることにより変化させ、配向状態は AFM 測定により観察した。レーザー偏光方向との相対角度を試料台上で試験片を面内回転させることにより変化させ、CNT のスペクトル強度およびひずみ感度の変化を調べた。

回転数 0 および 2000 rpm で成膜した試験片に対し、レーザー偏光方向を試験片長手方向に対し 0° 、 45° 、 90° に変化させて測定したラマンの散乱強度の変化を図 1 に示す。2000 rpm の試料は、角度が 45° 、 90° となるにつれて著しく散乱強度が低下しているが、0 rpm の試料では 0° で若干強度が大きいものの、 45° と 90° ではほとんど強度は変わらない。これは、回転させて製膜することにより 0 rpm の試料ではほぼ等方の膜が、2000 rpm

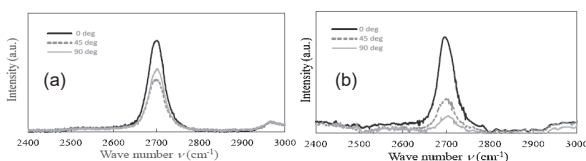


図 1 スピコーターの回転数とラマン散乱強度の関係

の試料では直交異方性の膜が作製できていることがラマン散乱強度からも確認できる。

続いて、スピコーターの回転数とひずみ検出の感度について比較した。その結果を図 2 に示す。0 rpm と 2000 rpm では検出感度が変化しており、回転数に応じた特性変化が見られた。さらに、再現性の高いひずみ検出特性を示した。これに対し、500 rpm の場合、ひずみ検出感度の再現性が低かった。

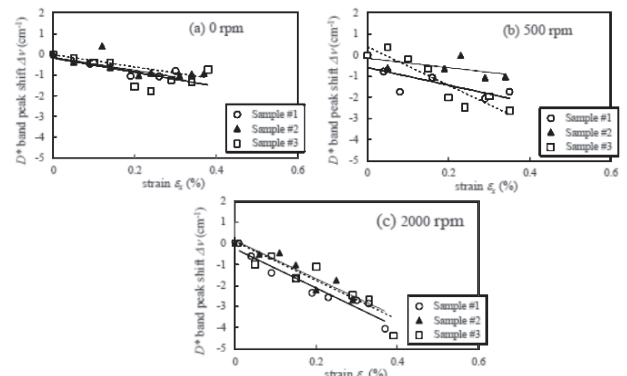


図 2 回転数とひずみ検出感度との関係

以上のことから、CNT 分散膜をセンシング膜とした顕微ラマン分光によるひずみ測定において、高いひずみ感度を得るためには、膜中の CNT を測定するひずみ方向に配向させ、かつ照射レーザー光の偏光方向を CNT 配向方向と合致させることが有効であることがわかった。

さらに、25 点ラマン分光マッピング測定により面内均一性を調べたところ、高配向 CNT 膜を用いて $1 \mu\text{m}$ の空間分解能でひずみ測定を行う場合、変形前後で同一個所を測定することが面内変動の影響を避けるために必要であることも分かった。

掲載誌：材料, **70** [9], pp. 678-683 (2021).

Changes in Sensing Properties due to Differences in the Microstructure of CNT Films in μm -Spatial-Resolution Strain Sensing Using Micro-Raman Spectroscopy

Takushi MIYAKE, Keita MUKAE, Ryota NAKAZAWA, Hideki HAYASHI, and Michinari FUTAMURA

*岐阜大学

キノキサリン架橋型ジフェニルアミンの合成及び電気化学特性

林英樹、津田恵梨香*、小泉武昭*,**

架橋ジフェニルアミン化合物は、機能性材料として盛んに研究がなされている。これまで、主たる研究対象は図 1(a) に示す“ベンゼン-ベンゼン架橋型”であったが、架橋パターンとしては、図 1(b) に示すベンゼン-N型”も考えられる。そこで、架橋部分にキノキサリン骨格を組み込んだベンゼン-N 型架橋ジフェニルアミン (**PhIQ**) の合成を行い、分光および電気化学特性の評価を行った。

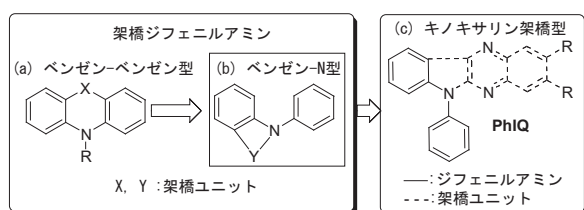
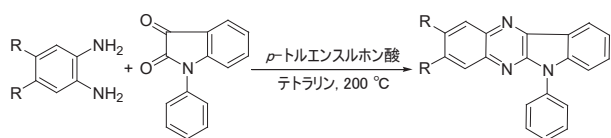
図 1 架橋ジフェニルアミンと **PhIQ**

図 2 の要領で、フェニレンジアミンと 1-フェニルイサチンの脱水縮合により **PhIQ** を合成した。得られた **PhIQ** の合成結果と分光特性を表 1 に示す。同定は、各種 NMR および X 線結晶構造解析により行った。蛍光スペクトル測定の結果、**PhIQ** の DMSO 溶液の蛍光極大波長 (λ_{EM}) はクロロホルム溶液のそれよりも長くなっており、蛍光溶バトクロミズムを示すことが明らかとなった。

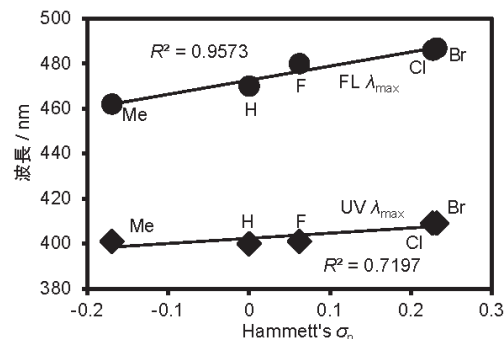
図 2 **PhIQ** の合成経路表 1 **PhIQ** の合成結果と光学特性

PhIQ	R	収率 %	UV λ_{max} /nm ^a	FL λ_{EM} /nm ^a
PhIQ-H	H	45	400, 355, 340, 274	470
PhIQ-Br	Br	44	409, 366, 350, 282	487
PhIQ-Cl	Cl	37	409, 365, 349, 280	486
PhIQ-F	F	31	398, 355, 341, 273	480
PhIQ-Me	Me	38	401, 362, 348, 276	463

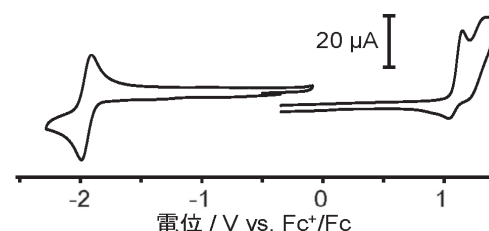
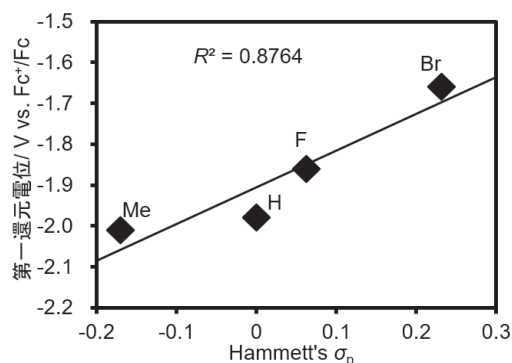
^aクロロホルム溶液

PhIQ の吸収極大波長 (λ_{max}) および λ_{EM} の Hammett プロットを図 3 に示す。 λ_{EM} は σ_p と良好な直線関係を示したことから、**PhIQ** は置換基により蛍光波長をコントロールできる可能性が示された。

続いて、**PhIQ** の電気化学測定を行った。**PhIQ-H** のサ

図 3 **PhIQ** の λ_{max} および λ_{EM} の Hammett プロット

イクリックボルタモグラム (CV) を図 4 に、**PhIQ** の第一還元電位の Hammett プロットを図 5 に示す。第一還元電位は σ_p と良好な直線関係を示したことから、**PhIQ** は置換基により還元電位をコントロールし得ることが示された。

図 4 **PhIQ-H** の CV図 5 **PhIQ** の第一還元電位の Hammett プロット

これらの結果は、**PhIQ** の分光および電気化学特性を置換基で変化させられることを示しており、分子設計によるさらなる機能化が期待できる結果である。

掲載誌: *ChemistrySelect*, **6** [22], pp. 5441-5445 (2021)

Preparation and Electrochemical Behavior of Quinoxaline-Bridged Diphenylamines

Hideki HAYASHI, Erika TSUDA, and Take-aki KOIZUMI

*東京工業大学 **現所属: 静岡理工科大学

ケッチェンブラック/シリコンゴム複合材の機械的、 電気的特性に及ぼす傾斜多孔質構造の影響

吉村圭二郎、中野万敬、西脇武志*、岩間由希、村田真伸

導電性を有するケッチェンブラックと多孔質シリコンゴムの複合材では、圧縮変形に伴い内部の気孔が変形し導電パスが形成されるため、ひずみセンサ材料として用いることができる。本研究では、内部で直径の異なる気孔が傾斜して分布したケッチェンブラック/シリコンゴム複合材を作製し、これを柔軟なひずみセンサ材料として用いるための検討を行った。

図1に $\phi 70 \mu\text{m}$ 、 $\phi 610 \mu\text{m}$ の気孔をそれぞれ含有した均一多孔質複合材と、 $\phi 70 \mu\text{m}$ から $\phi 610 \mu\text{m}$ までの気孔を含有した傾斜多孔質複合材のX線CTによる撮影像を示す。均一多孔質複合材(図1(a), (b))では位置による気孔径の変動がほとんどないことがわかる。一方、傾斜多孔質複合材(図1(c))では、サンプル上部からの距離の増加に伴い大径気孔の割合が増加しており、傾斜構造が形成されていることが確認できる。

図2に均一多孔質複合材、傾斜多孔質複合材の圧縮変形時の電気抵抗率変化を示す。均一多孔質複合材の電気抵抗率変化は、低圧縮率では大きいですが、圧縮率が20%を超えると小さくなっていることがわかる。一方、傾斜多孔質複合材では、圧縮率20-60%においても電気抵抗率の変化が大きく、広い圧縮率の範囲において電気抵抗率が大きく変化していることがわかる。これは傾斜多孔質複合材が広いひずみ範囲において高い感度を有するひずみセンサの材料として期待できることを示している。

デジタル画像相関法によって解析した傾斜多孔質複合材の圧縮変形時のひずみ分布を図3に示す。傾斜多孔質複合材においては、低圧縮率では大径気孔を多く有する下部の領域が主に変形し、圧縮率の増加に伴いこの変形領域が上部に向かい徐々に広がっていることがわかる。傾斜多孔質複合材ではこのように圧縮変形の領域が拡張するのに伴い、導電パスが少しずつ形成されるため、広い圧縮率の範囲において電気抵抗率が大きく変化したのではないかと考えられる。

*大同大学

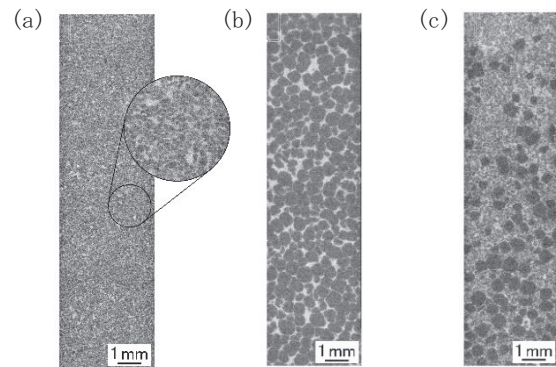


図1 X線CT撮影像 (a) 均一多孔質複合材($\phi 70 \mu\text{m}$)、(b) 均一多孔質複合材($\phi 610 \mu\text{m}$)、(c) 傾斜多孔質複合材($\phi 70 \mu\text{m}$ から $\phi 610 \mu\text{m}$)

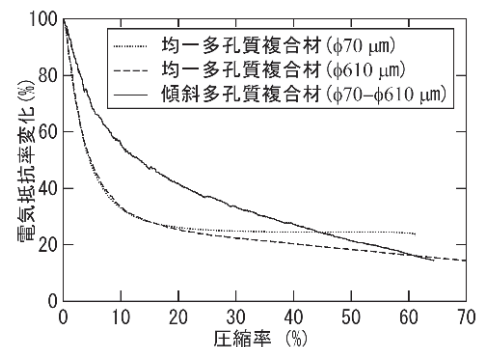


図2 圧縮変形時の電気抵抗率変化

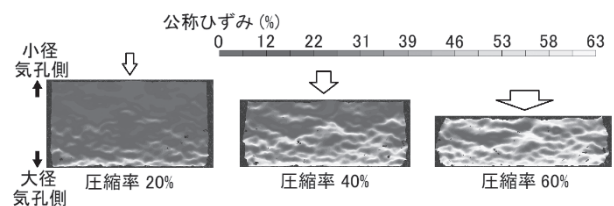


図3 傾斜多孔質複合材の圧縮変形時のひずみ分布

掲載誌: *Sensors and Actuators A: Physical* **332** 113099 (2021)

Effects of graded porous structures on the mechanical and electrical properties of Ketjenblack/silicone-rubber composites. Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO, Takeshi NISHIWAKI, Yuki IWAMA and Masanobu MURATA

繊維強化プラスチックの繊維長測定（第1報） ～精度と再現性の向上を志向した測定手法に関する検討

名倉あずさ、近藤光一郎

不連続ガラス繊維強化プラスチック（以下、GFRP）の用途拡大に伴い、機械特性向上への需要は益々高まっている。GFRPの物性は含有するガラス繊維（以下、GF）の長さに強い影響を受けるため、GFを折損しにくい加工プロセスの開発が重要である。その検討においてはGFの長さを高効率かつ高精度で測定する手法が求められている。しかし、これまで成形加工におけるGFの破断について様々な研究が進められるなかで繊維長測定が実施されてきたにもかかわらず、詳細な手順について議論されることは少なかった。そこで本研究では、GFRPの繊維長をより高い精度と再現性で測定する手法を提案することを目的に、GFの測長における①妥当な測定本数、②試験片切り出しサイズ、③分散液のサンプリングによる繊維長分布への影響について検討した。

①繊維長評価における測定本数の検討

平均繊維長の算出に必要な測定本数の例として、ISOには300本程度という記述がある。これに対し、サンプルの状態に合わせた測定本数を決定する方法として、統計学に基づいた式(1)を使うことを検証した。

$$n > \left(\frac{1.96 \times s}{\varepsilon \times \mu} \right)^2 \dots (1)$$

ここで、 μ は繊維長の平均、 s は標準偏差、 ε は許容誤差である。ある標準的な射出成形品では、平均が0.84mm、標準偏差が0.46mmであった。許容誤差を5%と仮定すると必要本数は461本で、ISOの300本よりも多くなることが分かった。

また、繊維長ヒストグラムの形状まで考慮する必要がある場合において、測定本数が十分であるか判断する基準として、残差平方和を用いる方法を提案した。ある標準的な射出成形品で調査したところ、この方法で求めた必要本数は約1060本とさらに多くなることが分かった。

②試験片切り出しサイズの影響

繊維長測定においては、まず製品から試験片を切り出す。切り出しの工程において、切断面をまたぐ繊維は切断される。よって切り出し試験片から抽出したGFを実測して得られた平均繊維長は、供試体の真の平均繊維

長よりも常に短く、測定誤差が生じると考えられる。そこで試験片の切り出しによる繊維の切断が繊維長の測定結果にいかに関与するか検討した。また切断の影響が十分に小さくなる試験片切り出しサイズについて検討した。

結果、試験片の切り出しによって生じる繊維長の測定誤差は最大で10%以上になることが分かった。またシミュレーションによれば、測定誤差に影響するのは切り出しサイズと繊維長の比率であり、これが24以上であれば測定誤差を5%以下に抑えられることが分かった。

③分散液のサンプリングが繊維長分布に及ぼす影響

平均繊維長や繊維長分布を求めるにあたって必要な測定本数は、数百～千本程度である。一方、試験片中に含まれる繊維の本数は数百万本と見積もられ、必要な測定本数よりもはるかに多い。繊維長測定においてはこの中からごく一部の繊維を、繊維長分布を変えないように均一に抽出する必要がある。その方法として、繊維の量に合わせて適宜分散媒を加え、作製した分散液の一部を取出して希釈をすることが一般に行われている。しかし繊維の液中での沈降速度はアスペクト比や配向によって変わるため、分散液作製後に放置すると液中の上部と下部で繊維長分布に偏りが生じると予想される。そこであらかじめ繊維長分布の分かっているGFの分散液から複数回サンプルを取り出し、どの程度ばらつきが生じるか検討した。

結果、理論値6.45mmに対し実測値は6.14-6.29mmであり、誤差は-2.5%から-4.7%と十分小さかった。また取り出し順による増減の傾向はみられなかった。この結果から、十分に振とう攪拌することで、繊維長分布を変えることなく均一にサンプリングできることが確認できた。

掲載誌：成形加工, **34**[4], pp.138-143 (2022)

The Fiber Length Measurement of Discontinuous Fiber Reinforced Plastics (Part 1): Investigation on the Measurement Method and the Preparation of the Samples to Improve the Accuracy and Reproducibility.
Azusa NAGURA and Koichiro KONDO

嵩高いスピロシクロヘキシル基で2,6位が置換されたピペリジン環を有するビスヒンダードアミノトリスルフィド結合が架橋ポリメタクリレート加熱自己修復性に及ぼす効果

相羽誉礼、小泉武昭*、岡本和明、山中基資、二村道也、石垣友三、小田三都郎、大岡千洋、高橋明**、大塚英幸***

動的共有結合(Dynamic Covalent Bond ; DCB)は、特定の条件下において選択的且つ可逆的な「組み替え反応」を可能とするため、近年注目を集めている。組み替え反応により自己修復性が付与可能であるため、自動車などに用いる塗装材料等への応用が期待できる。この特性は、DCB 自体の化学的性質に大きく依存し、産業応用を志向した場合には DCB を温和な条件で駆動させる方法が求められる。一般に、DCB を温和な条件で駆動させる方法としては立体的な嵩高さを増幅させることが挙げられる。

Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl) trisulfide 類縁体(BITEMPS-S3)は、比較的温和な加熱により組み換え反応を実現する産業利用価値の高い DCB として知られている。本論文では、BITEMPS-S3 に対して spirocyclohexyl 基を導入し立体的な嵩高さを増幅させた BIBSCPS-S3 を合成し、DCB としての性質及びその架橋ポリメタクリレート(図(a))における力学物性の自己修復性を報告した。

ヘキシルメタクリレート架橋体をラジカル重合によって合成する際、disulfide 結合に対する連鎖移動反応が立体障害により抑制されることから、応力緩和測定における残留応力は BIBSCPS-S3 を含む架橋体の方が低い値を示した。ブチル及びエチルメタクリレートをを用いた場合も同様の結果が得られた。実際に各メタクリレートモノマーにおける連鎖移動定数を Mayo 法に基づいて算出したところ、BIBSCPS-S3 は BITEMPS-S3 の約 1/3 の値を示した。さらに、応力緩和における活性化エネルギーは架橋ポリメタクリレートが BIBSCPS-S3 を含む場合には BITEMPS-S3 と比較して低下することから、立体障害の増幅により disulfide 結合の結合解離エネルギーを 3-20 kcal/mol 程度低下させる作用をしていることも明らかとなった。結果、BIBSCPS-S3 含有架橋体は 90 °Cにおいても自己修復性を発現し、BITEMPS-S3 よりも優れた自己修復性を持つことを明らかとした(図(b))。

*静岡理科大学、**神奈川大学、***東京工業大学

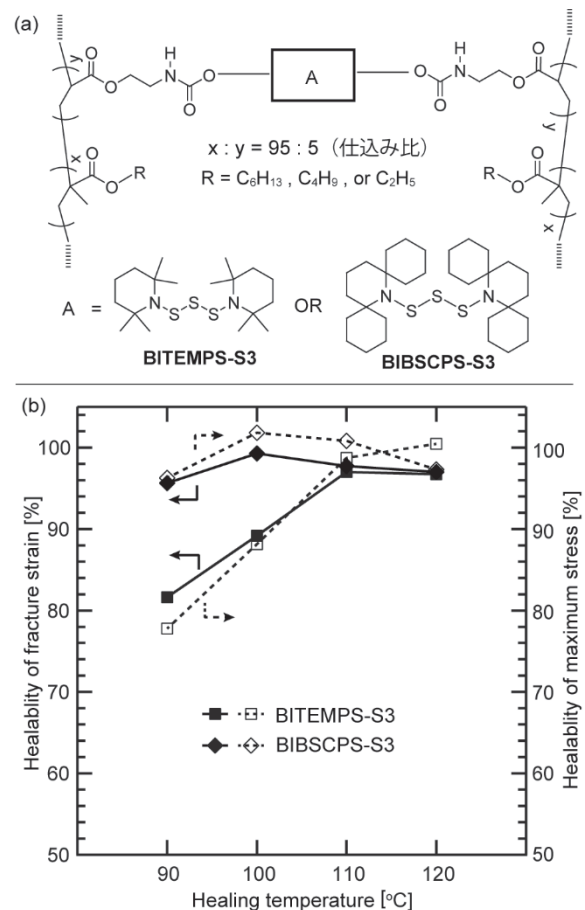


図 (a) BIBSCPS-S3 及び BITEMPS-S3 を架橋点を含む架橋ポリメタクリレートの化学構造。(b) BIBSCPS-S3 及び BITEMPS-S3 によって架橋されたポリヘキシルメタクリレートの力学物性の自己修復性

掲載誌: *Mater. Adv.*, **2**[2], pp. 7096-7714(2021)

Effect of bulky 2,6-bis(spirocyclohexyl)-substituted piperidine rings in bis(hindered amino)trisulfide on thermal healability of polymethacrylate networks

Motohiro Aiba, Take-aki Koizumi, Kazuaki Okamoto, Motoshi Yamanaka, Michinari Futamura, Yuzo Ishigaki, Mitsuo Oda, Chihiro Ooka, Akira Takahashi and Hideyuki Otsuka

名古屋市工業研究所研究報告No.107

令和4年11月発行

発行部数 450部

無料 特定配布

発行 名古屋市工業研究所
名古屋市熱田区六番三丁目4番41号
TEL 〈052〉661-3161（代表）
編集担当 名古屋市工業研究所支援総括室

