

ISSN 1884-1813

平成 2 3 年度

研究報告書



滋賀県東北部工業技術センター

目 次

＜技術開発研究＞

有機材料

1. 樹脂成型品の表面物性向上に関する研究（第2報）…………… 1
2. 茶葉を用いた高付加価値高分子材料の開発（第2報）…………… 5
3. ヨシを用いたナノセルロース充填樹脂材料の開発（第2報）…………… 1 2
4. 環境対応型素材を用いた新規高分子複合材料に関する研究（第1報）…… 1 6
ー耐衝撃性／流動性を兼ね備えた新規ポリカーボネート系ポリマーの創製ー
5. バイオマスからの電気二重層キャパシタ材料の開発…………… 2 4

繊維

6. シルク製品を家庭で洗濯できる加工技術の開発…………… 2 8
7. ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価（第2-1報）…………… 3 3
ーヨシ糸と絹糸の染色差を活かした素材開発ー
8. ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価（第2-2報）…………… 3 9
ー組織を変化させたヨシ糸帯地の性能評価と色糸効果についてー
9. 感性価値デザインの検討および提案…………… 4 3

機械

10. 片手用車椅子の試作開発（第2報）…………… 4 8
11. CAEによる高性能流体機器の開発支援…………… 5 3

金属

12. ホウ化物を分散した硬質・耐摩耗性・耐熱材料の開発（第2報）…………… 5 6
ー粉末組成および混合方法の検討ー
13. 鉛フリー銅合金鋳物「ビワライト」の実用化と普及支援…………… 6 1
ー自然環境下での腐食特性についてー
14. 工具や金型向け新超硬材料の開発…………… 6 4

＜技術開発研究＞

樹脂成型品の表面物性向上に関する研究（第2報）

環境調和技術担当 中島 啓嗣

超臨界二酸化炭素（SC-CO₂）を用いてポリエチレン（PE）表面でのメタクリル酸メチル（MMA）およびスチレンの含浸重合サンプルについて詳細な深さ評価および表面の親水化を試みた。その結果、熱機械分析により、サンプル中心部の未含浸 PE 層の軟化とモノマーが含浸重合された表層部の 2 段階の軟化挙動が観察された。SC-CO₂ によるモノマーの含浸重合深さは PE 種、モノマー種に依存しないことがわかった。また、アクリル樹脂はアルカリ水溶液に浸漬することで水の接触角が低下し、アセトンの添加および処理温度の上昇により促進されることを確認した。MMA 含浸重合 PE においても同様にアルカリ/アセトン処理により接触角が低下することがわかった。MMA 含浸重合 PE 表面の赤外分光測定結果より、MMA 中のエステル結合の加水分解は起こっていないことが示唆されたことから、微細クラック等の形状変化が接触角低下に寄与していると推察された。

1. はじめに

比較的マイルドな条件で超臨界状態に達する超臨界二酸化炭素（SC-CO₂）は様々な物質に対して溶解力を有し、樹脂へも浸透する特徴を持つ。これらの特徴を活かし、可塑性の付与や発泡化、有機溶媒を用いない染色技術等、樹脂分野への応用も多く検討されている¹⁾。

本研究では、超臨界染色技術を応用し、反応性物質を樹脂中に含浸・反応させることによる樹脂表面の新規改質技術の開発を目的としている。

今年度はポリエチレン樹脂（PE）へのモノマー含浸重合の詳細な深さ評価および表面の親水化について検討した。

2. 実験

2. 1 試薬

含浸重合に用いた樹脂および試薬は前報²⁾のとおりとした。その他の試薬は和光純薬(株)特級を用い、すべて精製せずそのまま用いた。

2. 2 PE サンプル作製および超臨界処理

前報のとおりとした。

3. 結果及び考察

3. 1 含浸深さ評価

熱機械分析装置（TMA）により、含浸重合による深さ方向の熱物性評価を行った。装置は(株)リガク製 TMA8310 を用い、昇温速度 5°C/min. で圧縮試験を実施し、軟化温度の評価を行った。圧子は直径 1.0mm、荷重は 10mN とした。前報でも報告したが、メタクリル酸メチル（MMA）およびスチレン含浸重合高密度 PE（HDPE）の測定結果の一例を図 1 に示す。MMA 系については温度上昇に伴い、母材の軟化温度である 140°C 付近で軟化

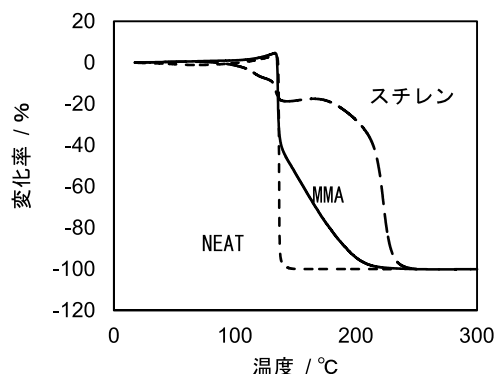


図1 HDPE の TMA 曲線（MMA 含浸(solid)、スチレン含浸(long dash)、NEAT(short dash)）

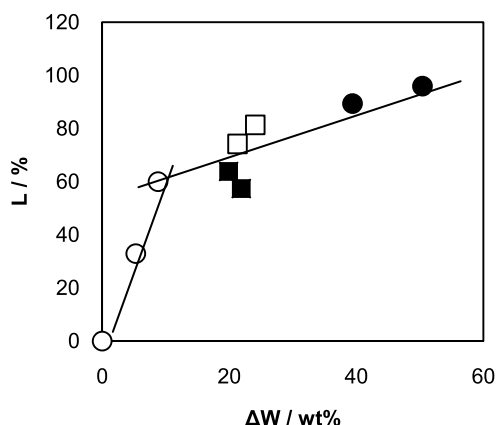


図2 含浸重合処理による重量増加量と処理深さの関係
(MMA 含浸重合 : HDPE(○)、LDPE(●)、
スチレン含浸重合 : HDPE(□)、LDPE(■))

を示した後、圧子が徐々に針入する挙動を示した。スチレン系については、MMA 系同様に 140℃付近における軟化が観察された後、220℃付近で 2 段階目の軟化挙動が見られた。140℃付近での急激な変化はサンプル中心部の未含浸 HDPE 層の軟化、140℃以上における挙動は HDPE → MMA およびスチレンが含浸重合された表層の軟化挙動を示していると考えられる。

また、これらの TMA 曲線は含浸重合前後の重量変化により異なる形状を示した。1 段階目の軟化が終了した際の TMA 変化率を L(%), 含浸重合処理によるサンプルの重量増加量を ΔW(%)としてプロットした図を図 2 に示す。その結果、PE の種類 (HDPE、低密度ポリエチレン (LDPE)) およびモノマーの種類 (MMA、スチレン) によらず系統立った結果が得られ、ΔW が 10wt%となる前後で異なる傾向がみられた。

先に述べたとおり、140℃付近における軟化はサンプル中心部のモノマーが含浸重合されていない母材の軟化挙動であると予想されることから、L はモノマーが含浸重合された表層の軟化挙動を示していると考えられる。つまり、SC-CO₂ によるモノマーの含浸重合深さは PE 種、モノマー種に依存しないと推察される。また、ΔW が 10wt%以下の場合に比べ、10wt%以上の場合の直

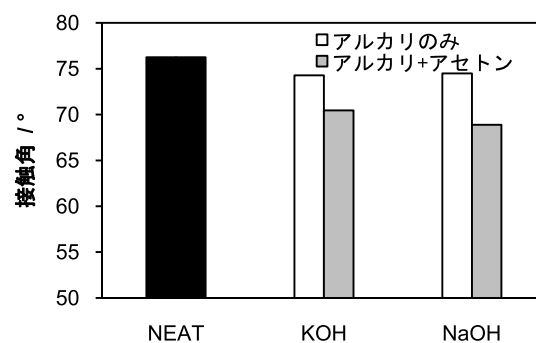


図3 処理液の種類によるアクリル板表面の接触角

線が緩やかなことから、反応初期段階は深さ方向への含浸が優位となり、その後一定以上の反応が進行すると表面近傍での含浸および重合が優勢となることを示唆していると考えられる。

3. 2 ポリオレフィン樹脂の親水化

3. 2. 1 アルカリ処理条件の検討

ポリメタクリル酸メチル樹脂はアルカリ/アセトン混合溶媒で処理することにより、樹脂中のエステル結合が加水分解することが報告されている³⁾。

そこで、市販アクリル板を用いて、親水化条件を検討・確認を行った。親水化の程度は接触角測定機 DM-300 (協和界面科学(株)) により水滴を滴下した際のサンプルとの接触角を測定することにより評価した。接触角は液滴の接線と固体表面とのなす角度であり、水滴を用いた場合は親水化に伴い接触角は低下する。

20mm×10mm×3mm の板状 PMMA 樹脂を処理液 20mL に浸漬し、恒温水槽内で振とうした。PMMA 樹脂を取り出し蒸留水で十分洗浄、乾燥した後、接触角の測定を行った。処理液は 3M アルカリ水溶液および 3M アルカリ水溶液/アセトン混合溶媒 (=80/20 v/v%) を用いた。アルカリ水溶液は NaOH および KOH を用いて調製した。

40℃、62 時間処理サンプルの接触角測定結果を図 3 に示す。サンプル表面の水の接触角は KOH aq.、NaOH aq.に浸漬することにより低下し、アルカリ水溶液/アセトン混合溶媒を用いることで更

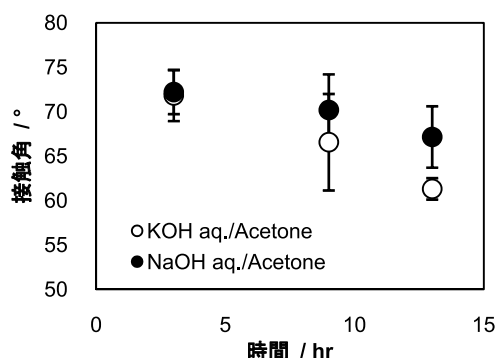


図4 アルカリ処理によるアクリル板表面の接触角の時間変化(KOH aq./アセトン(o)、NaOH aq./アセトン(●))

に低下することがわかった。

同様のアルカリ水溶液/アセトン混合溶媒を用い、60℃において処理時間が接触角に及ぼす影響を調べた(図4)。KOH、NaOHのどちらを用いた場合も処理時間に伴い接触角は低下した。水酸化物種の影響は処理時間が長い場合に顕著となり、NaOHと比べKOHを用いた処理の方が接触角低下への影響が大きい結果が得られた。また、近似曲線から40℃、62時間処理と同程度の接触角(KOH:70.5°、NaOH:68.9°)を示すためには、60℃ではKOHは約5時間、NaOHは11~12時間の短時間処理で可能であることがわかった。

アセトンはPMMA樹脂の良溶媒であることから、アセトン添加により樹脂表面が若干膨潤してアルカリの影響を受けやすくなり、この効果が処理温度を上昇することにより更に顕著になったために上記の結果が得られたと考えられる。

3. 2. 2 MMA含浸重合PEの親水化の検討

MMA含浸重合PEについて、3. 2. 1で決定した条件(3M KOH aq. / アセトン混合溶媒(80/20 v/v %)、60℃)でアルカリ処理を実施した。処理時間は16時間とした。サンプルにはMMA含浸重合による重量増加量が約50wt%であるLDPEを用いた。接触角測定結果を図5に示す。LDPE単体と未処理のMMA含浸重合LDPEの接触角は同等の値を示した。また、アクリル樹脂単

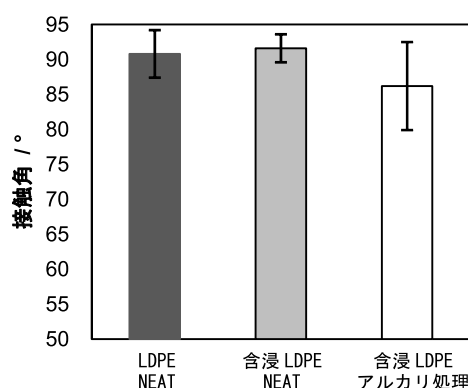


図5 MMA含浸LDPEのアルカリ/アセトン処理による接触角変化

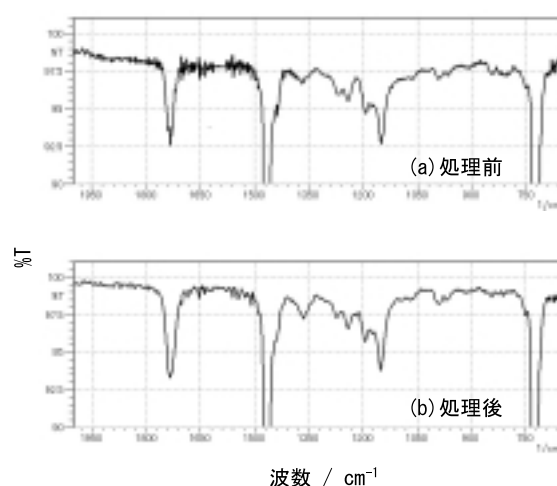


図6 MMA含浸重合PEのIRスペクトル((a)アルカリ処理前、(b)処理後)

体同様、MMA含浸重合PEはアルカリ処理により、ばらつきは大きいものの接触角が低下する結果が得られた。

アルカリ処理前後のサンプル表面の官能基状態を調べるために赤外分光光度計(FTIR-8300(株)島津製作所)による測定を行った(図6(a):処理前、(b):処理後)。測定はATR法にて実施した。予想に反し、アルカリ処理前後においてIRスペクトルに違いは見られなかった。また、今回結果を示していないが、アクリル樹脂単体をアルカリ処理した場合においてもIR測定によるスペクトル変化は観察されなかった。MMAのエステル結合中の $>C=O$ の伸縮振動の吸収は 1725cm^{-1} 付近に現れている。エステル結合が加水分解を起こ

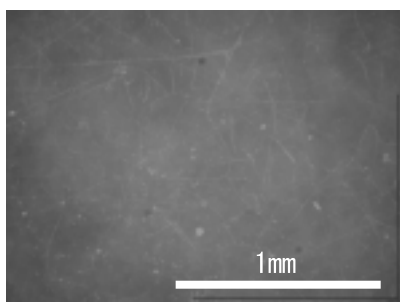


図7 水/アセトン混合溶媒で処理したアクリル樹脂表面顕微鏡画像

した場合、カルボン酸およびカルボン酸塩を生じ、IR 測定においては、それぞれ $1725\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 、 $1610\sim 1550\text{cm}^{-1}$ に吸収を示す⁴⁾ことから、今回行った IR 測定結果は、アルカリ処理により MMA の有するエステル結合の加水分解は起こっていないことを示唆している。

アクリル樹脂は水/アセトン混合溶媒で処理（ 60°C 、3 時間）することにより、樹脂表面にクラックを生じた（図7）。アルカリ/アセトン処理においても、同様に、アクリル樹脂および MMA 含浸重合 PE 表面に微細クラック等の形状変化が起こったために接触角の低下が観察されたのではないかと推察する。

4. まとめ

SC- CO_2 を用いて PE 表面での MMA およびスチレンの含浸重合サンプルについて詳細な深さ評価および表面の親水化を試みた。その結果、TMA 分析により、サンプル中心部の未含浸 PE 層の軟

化とモノマーが含浸重合された表層部の2段階の軟化挙動が観察された。SC- CO_2 によるモノマーの含浸重合深さは PE 種、モノマー種に依存しないことがわかった。また、アクリル樹脂はアルカリ水溶液に浸漬することで水の接触角が低下し、アセトンの添加および処理温度の上昇により促進されることを確認した。MMA 含浸重合 PE においても同様にアルカリ/アセトン処理により接触角が低下することがわかった。MMA 含浸重合 PE 表面の IR 測定結果より、MMA 中のエステル結合の加水分解は起こっていないことが示唆されたことから、微細クラック等の形状変化が接触角低下に寄与していると推察された。

付記

本研究の TMA 測定には財団法人 JKA 補助（競輪 14-121）である熱分析装置を、接触角測定には同補助（競輪 18-94）である接触角測定装置を活用して実施しました。

文献

- 1) 新井邦夫ら． 超臨界流体の最新応用技術 環境保全・高分子加工・各種合成反応，(株)エヌ・ティー・エス，2004, 324p.
- 2) 中島啓嗣，平成 22 年度 滋賀県東北部工業技術センター 研究報告書，2011, p.11-14
- 3) 特開 2011-126979
- 4) 堀口博，赤外吸光図説総覧，三共出版(株)，2001, 402p.

茶葉を用いた高付加価値高分子材料の開発（第2報）

環境調和技術担当 土田 裕也

微粉碎した茶葉を含むスラリーにおいて、その溶液中に溶解するカテキン類を酵素重合により重合・高分子量化することで、構造物が得られる可能性を検討した。その結果、高活性であるモデル酵素を用いた場合においても、これまでと同様に高分子量化が阻害されることが確認された。また、茶葉粉末を汎用樹脂に添加することで耐候性が向上する現象は、茶葉中に含まれる複数の物質の相乗効果によるものと示唆され、樹脂用天然添加剤として利用できる可能性を見出した。

1. はじめに

本県甲賀地域でも生産されている「茶葉」は、家庭用茶としての需要低下と、原油・肥料代の高騰によるコスト高のため、厳しい状況が続いており、他用途への応用が模索されている。一方で、いわゆる「ポリフェノール」として抗酸化作用、抗菌、抗う蝕、抗アレルギー作用など優れた性質を有するカテキン類（以下、カテキン）を多く含むことで知られており¹⁾、ますますその利用が注目されている。これまでに我々は茶葉の高付加価値利用を目的とし、2つの可能性を検討してきた^{2), 3)}。1つ目は、茶葉をスラリー状にし、そこに溶出したカテキン類をペルオキシダーゼ（酵素）により酸化重合し、茶葉からダイレクトで構造物を得る内容である。本重合による反応は複雑な工程や有機溶媒を必要とせず、容易に進行することが知られており、近年グリーンケミストリーとして注目され⁴⁾、高分子タンニンのゲル化⁵⁾やアレルギー抑制化合物合成に応用されている⁶⁾。本検討課題では、酵素触媒として西洋わさび由来ペルオキシダーゼを用い、種々の検討を行ったが十分な構造物を得ることが出来なかった。

2つ目は、紫外線吸収性やラジカル捕捉性、金属吸着性を示すカテキンを多量（15～30%）含む茶葉そのものをオレフィン系ポリマーに添加し、耐候性向上剤としての利用を検討する内容である。昨年度の研究により、ポリプロピレン（PP）

に茶葉粉を添加することにより、紫外線によるPP分子鎖切断が抑制され、茶の添加量を増すと、その耐候性が更に向上することを見出した。また、茶葉を含むPPが抗アレルギー活性を示すことも確認した。

我々は環境調和型材料として、茶葉の新たな用途を探索している。茶葉に限らず、多くのカテキンが残留している「茶がら」についても可能性を有しており、高付加価値原料として利用できる技術を確認すれば、大量廃棄されている天然資源の活用面からも有効であると考えられる。

本年は、引き続き茶葉スラリー中のカテキンの高分子量化検討と、茶葉を添加した樹脂の耐候性が向上する要因を検討した。

2. 実験

2. 1 試料

茶葉は市販の煎茶（無添加）、PPはノバテックPP BC03HR（日本ポリケム（株））を用いた。

2. 2 試薬

- ・緑茶由来カテキン混合物（和光純薬工業（株）製）
- ・タンニン酸（和光純薬工業（株））
- ・西洋わさび由来ペルオキシダーゼ（HRP）（和光純薬工業（株））
- ・0.1mol/L リン酸緩衝液（ナカライテスク（株））
- ・30%過酸化水素水（ナカライテスク（株））

- ・N,N'-ジサリチラルエチレンジアミン鉄(II) (東京化成工業(株))
- ・ヘミン (和光純薬工業(株))
- ・ヘマチン (和光純薬工業(株))
- ・セルロース粉末 (ナカライテスク(株))
- ・カフェイン (和光純薬工業(株))
- ・クロロフィル油 (和光純薬工業(株))
- ・カーボンブラック (CB) (和光純薬工業(株))
- ・紫外線吸収剤 TINUVIN120 (BASF ジャパン(株))
- ・酸化防止剤 IRGANOX1010 (BASF ジャパン(株))
- ・光安定剤 TINUVIN770DF (BASF ジャパン(株))

以上の市販品を精製せずに用いた。また、その他の試薬についても市販品を精製せずに用いた。

2. 3 試料の調製

茶葉は熱風乾燥機(60℃)で恒量になるまで乾燥し、家庭用電動粉砕ミルにて粉末化し、試験用ふるい(ふるい目:300μm)に通したものを用いた。

2. 4 重合反応

茶葉粉末 0.4 g とタンニン酸 700mg を各種溶媒 8mL に加え、スターラーで攪拌することでペースト液を調製したあと、各酵素触媒 1.0mg をそれぞれ加え、30%過酸化水素水を 100μL 添加することにより反応を開始した。過酸化水素水は 10 分ごとに合計 5 回添加した。

2. 5 サンプルの作製

茶葉粉末入りポリプロピレン (PP) は、プラスチック混練機 100MR3 ((株) 東洋精機製作所) により、ノバテック PP BC03HR (日本ポリケム(株)) に各添加物を任意量(茶葉 3.00g 中に含まれる量を表 2 より計算)添加して作製した。混練の条件と添加物は以下の通り。

温度: 200℃

回転数: 30 rpm

混練時間: 3 分

表 1 各サンプルにおける添加成分と添加量

No.	添加成分	添加量/100gPP
1	茶葉	3.00g
2	カテキン	0.45g
3	セルロース	0.36g
4	カフェイン	75mg
5	クロロフィル	30mg
6	CB	2.00g
7	紫外線吸収剤	0.45g
8	酸化防止剤	0.45g
9	光安定剤	0.45g

作製した樹脂塊を粉砕機 UG-280KGS ((株) ホーライ) にて粉砕後、卓上プレス機 G-12 型(テクノサプライ(株)) にて 200℃ で 1 分間プレスし(10MPa)、急冷することで厚さ 50μm のシート状に加工した。

その後、スーパーキセノンウェザーメータ SC-250 (スガ試験機(株)) に供した。照射条件は以下の通り。

照射強度: 60 W/m² (測定波長: 300~400 nm)

BP 温度: 63℃

相対湿度: 50%

水噴霧: なし

2. 6 測定

<ヘイズ測定>

ヘイズメーター HGM-2B (スガ試験機(株)) を用いた。分析条件は JIS K 7105 に準拠して行った。

<色差測定>

分光測色計 CM-3500D (コニカミノルタ(株)) を用いた。

<カルボニルインデックス (CI) 測定>

FTIR-8300 (島津製作所(株)) を用い、ダイヤモンドセル付き ATR 法(1 回反射、分解能 4cm⁻¹、

積分回数 40 回) により行い、任意の波数における吸光度 A により、以下の数式から求めた。

$$CI = (A_{1735} - (A_{1700} + A_{1770})/2) / (A_{2915} - (A_{2700} + A_{3000})/2)$$

<分子量測定、GPC>

高温 GPC システム GPCV2000 (日本ウォーターズ (株)) を用いた。溶離液にオルトジクロロベンゼンを用い、流速 0.3 ml/min、温度 140 °C で測定した。検出は示差屈折計にて行った。カラムは Styragel HT6E,4,3 (waters 社製) を 3 連で用い、校正曲線の標準物質にはポリスチレンを用いた。

< α 値測定 : Mark-Houwink プロット>

Triple Detector HT-GPC (Viscotek) を用いた。溶離液にオルトジクロロベンゼンを用い、流速 1.0 ml/min、温度 140 °C で測定した。検出はトリプル検出器 (示差屈折計、光散乱検出器、粘度検出器) にて行った。カラムは TSK-GEL GMHHR-H (20) (東ソー(株)製) を 2 連で用いた。測定結果から、解析ソフト (OmniSEC ver.4.7) により Mark-Houwink プロットを作成し、その勾配から α 値を得た。

<引張強度試験>

万能材料試験機 5966 型 (インストロンジャパンカンパニーリミテッド) を用いた。2. 5 により作製したフィルムを 5mm×50mm の短冊状に切断し、25 °C、引張速度 10mm/min、チャック間距離 20mm で測定を行った。

<動的粘弾性測定>

DMA2980 (ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株)) を用いた。2. 5 により作製したフィルムを 5mm×50mm の短冊状に切断し、引張モード、周波数 1Hz、温度範囲 -30 °C ~ 50 °C、昇温速度 2 °C /min で測定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 茶葉中カテキンの高分子量化検討

3. 1. 1 重合触媒の選定

我々がこれまでに検討してきた酵素触媒は、西洋わさび由来ペルオキシダーゼであり、文字通り天然物由来の水溶性物質である。しかし、種々の条件において、本酵素による茶葉中カテキンの酸化重合は進行せず、他の高活性酵素を用いることにより、その解決を試みた。

今回用いた触媒は鉄サレン (N,N'-ジサリチラルエチレンジアミン鉄)、ヘミン、ヘマチンの 3 種類である (図 1)。これらの触媒の特徴としては、西洋わさび由来ペルオキシダーゼに比べ、高活性であること、高価であること、非水溶性であることなどが挙げられる (鉄サレンについては非天然物である)。有機溶媒中での重合となるが、比較的環境負荷の少ないアルコール中等での検討も可能であるため、グリーンケミストリーの趣旨には添うものとする。また、重合阻害物質の一つであるタンパク質を変性させる効果も期待できる。

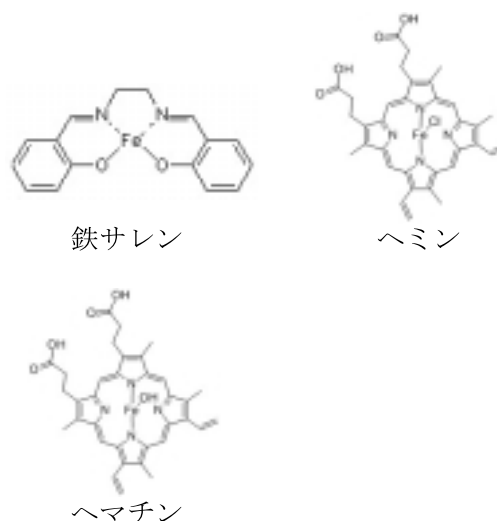


図 1 重合検討に用いたモデル酵素群

3. 1. 2 重合検討

溶媒としては、極性溶媒であるアセトン、メタノール、エタノールで行った。これらの溶媒中で茶葉粉は水系の場合と同様に容易に分散し、スラリー状の液体を調製することができた (ヘキサンやテトラヒドロフラン中には分散せず)。

それぞれに上記の各種酵素触媒を加え、重合性を検討したが、24 時間後においても粘度の上昇等、重合を示唆する結果は見られなかった。

3. 2 樹脂用添加剤としての可能性評価

3. 2. 1 耐候性評価法の検討

昨年度の研究において、茶葉を PP に添加することで、耐候性を付与できることを確認したが、この効果についての詳細な検討は行っていない。本年はこの効果について、より詳細に検討することとした。

表 2 茶の成分とその含有量

水溶性成分 (20~30%)		水不溶性成分 (70~80%)	
成分	含有率	成分	含有率
カテキン類	15	食物繊維	30
カフェイン	2.5	たんぱく質	28
テアニン	1.3	脂質	3.5
フラボノール類	0.6	クロロフィル	1
複合多糖類	0.6	ビタミン E	0.05
ビタミン C	0.5	CoQ10	0.01
γ-アミノ酪酸	0.1	β カロテン	0.02
サボニン	0.2	ミネラル類	5
ビタミン B2	1.2	香気成分	2
食物繊維	5		
ミネラル類	1.5		

表 2 より、茶葉には様々な成分が含まれていることがわかる⁷⁾。この中の主成分と思われる、カテキン、セルロース（食物繊維）、カフェイン、クロロフィルについて、それぞれを添加したサンプルを作製し、フィルムを得た。また、比較として、カーボンブラック（CB）、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤をそれぞれ添加したサンプルを同様に作製し、フィルムを得た。

これらをスーパーキセノンウェザーメータに供することにより、耐候性評価を行うこととした。

3. 2. 2 添加による透明性・色の変化

得られたフィルムは、CB 添加品を除き、透明であった。各サンプルフィルムにおいて、ヘイズ測定を行った結果を図 2 に示す。また、得られたサンプルの様子を図 3 に示す。

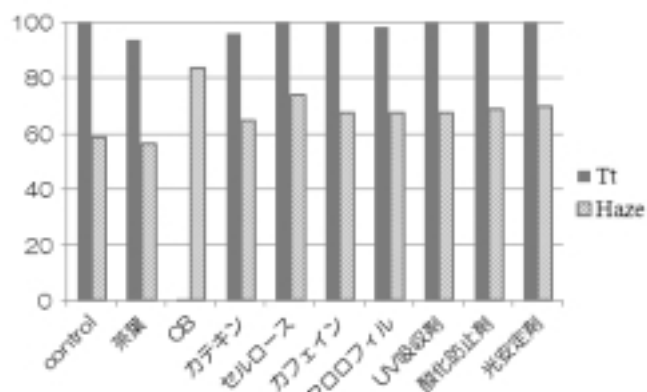


図 2 各サンプルにおける全光線透過率 (Tt) と濁度 (Haze)



図 3 各サンプルの透明性の確認

光遮蔽剤である CB 添加サンプルでは、Tt はほぼ 0 であった。茶葉、カテキンは添加により、若干の Tt 低下が見られるが、その値は 90% 以上であり、十分な透明性が確認できた。また、多くのサンプルにおいて、添加剤を加えることでヘイズが大きくなった。特にセルロースサンプルにおいてその傾向が大きい結果となった。これは、セル

ローズ粉末粒子が、他の添加剤と比較して大きい
ためであると考えられる。茶葉サンプルのように
大きい粒子を含むとヘイズの上昇は抑えられた。

次に紫外線照射による、退色性の評価を行った。
その結果を図 4 に示す。

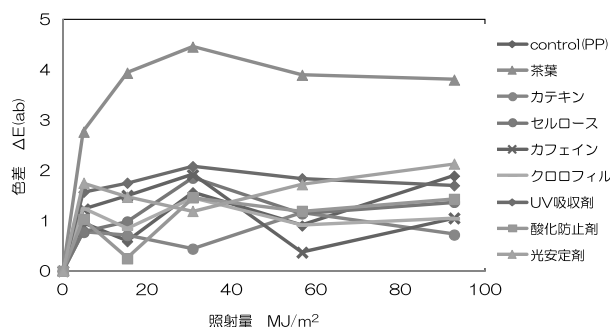


図 4 各サンプルにおける被照射エネルギー量
と色差の関係

茶葉サンプルは、色差が大きくなる傾向にあっ
た。茶葉中の有色成分である、カテキンや葉緑素、
またその他の添加剤を含むサンプルでは、大きな
色差変化はないことから、複数成分の相互作用に
より変色が起こっていると思われる。（実際は、
目視では色が大きく変化しているようには見えな
い。）

3. 2. 3 各成分添加による耐候性評価

一般にポリオレフィン系ポリマーの劣化は、化
学結合が切断されて生成するフリーラジカルによ
り、成長反応、結合反応、不均化反応が進行する
が、このフリーラジカル生成の原因の 1 つとして
光の作用がある⁸⁾。

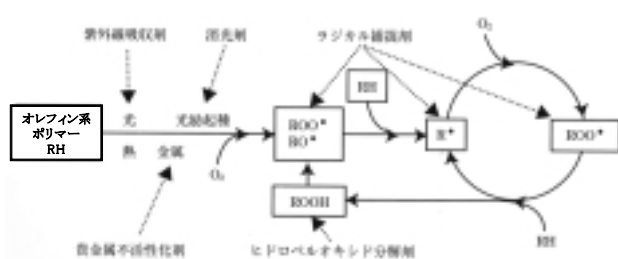


図 5 ポリオレフィン系ポリマーの劣化過程
と添加剤

図 5 を見てわかるように、プラスチックの劣化

はいくつもの連鎖的な化学反応に由来する。よっ
て、各劣化要因の少なくとも 1 つ、望ましくは複
数を軽減ないし抑制することが必要である⁹⁾。

本研究において、茶葉中のカテキンがこのよう
な効果を示すことを期待したのは以下のような理
由である。

- ・芳香族化合物であり、高い紫外線吸収能を有す
ため。
- ・分子中にフェノール性水酸基を多数有しており
ラジカル捕捉性が期待できるため。
- ・アニオン性物質として、劣化因子であるカチオ
ン性金属を不活性化する性質を有するため。
- ・葉中に様々な重合度の重合物（ポリカテキン類）
を含有しており、樹脂中での移動のしやすさ・
樹脂からの脱離しにくさを併せ持つため。
- ・ビタミンと比較し、十数倍のラジカル捕捉性¹⁰⁾
を持つため。

耐候性試験機に供した各サンプルについて、照
射量と CI の関係を図 6 に示す。

クロロフィルは、酸化防止剤よりも高い抗酸化
性を示した。これはクロロフィルの高い紫外線吸
収性に起因すると思われる。また、茶葉も酸化防
止剤と同等の効果を示したが、カテキン単独では
それほどの効果は見られなかった。これはカテキ
ンと茶葉中の他成分の相互作用により、高い効果
が現れたことを示唆している。また、UV 吸収剤
や光安定剤は十分な効果はなく、他の添加剤との
組み合わせにより効果が発現すると考えられる。

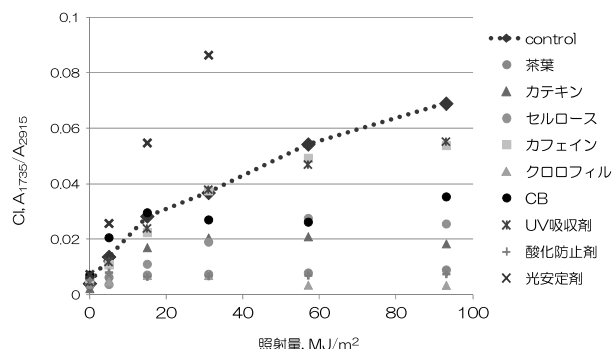


図 6 各サンプルにおける被照射エネルギー量
と CI 値の関係

次に、照射エネルギー量と Mw の関係を図 7 に示す。

基本的には全てのサンプルにおいて、紫外線劣化による分子切断に伴う分子量の低下が見られた。CB は光遮蔽作用により一定の効果を示すものの、発生したラジカルを不活性化する機能を持たないため、一定の照射量以降で分子量が低下していることが確認できる。

また、未添加サンプル(control)と比較して、茶葉、カテキン、セルロース、UV 吸収剤を含むサンプルでは、分子量低下が抑えられ、劣化が抑制されたことがわかる。一方、クロロフィル、光安定剤、酸化防止剤では、分子量低下が進行し、劣化が促進される結果となった。特にクロロフィルにおいて、その影響が大きい。これはクロロフィルのテトラピロール環中心に配位したマグネシウムが劣化を促進する触媒として働いている可能性が考えられる。

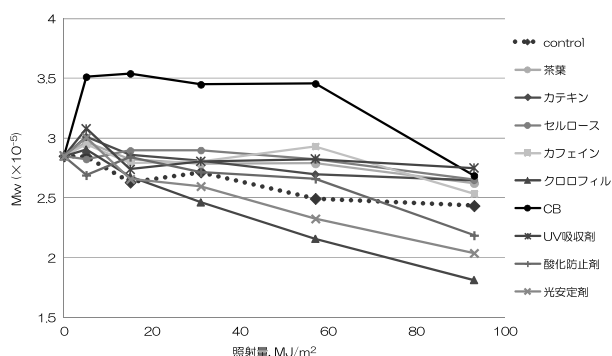


図 7 各サンプルにおける被照射エネルギー量と分子量(Mw)の関係

次に、光照射による分子構造の変化を検証した。その結果を図 8 に示す。縦軸は、Mark-Houwink-桜田の式

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

における α であり、高分子鎖の状態を表す値である ($[\eta]$: 固有粘度、 M : 絶対分子量)。

基本的には照射量の増加に伴い、 α 値は小さくなる傾向にあり、酸化劣化連鎖による分子鎖間の架橋が進行していることを示唆している。ほぼ全

ての添加剤において、未添加サンプル(control)よりも架橋を進行させているが、その中でも、茶葉と光安定剤はその程度が低く抑えられている。

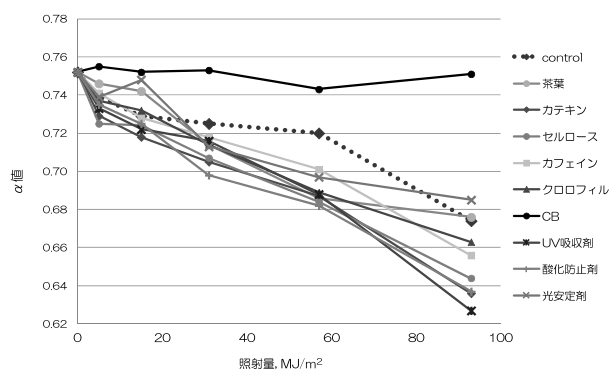


図 8 各サンプルにおける被照射エネルギー量と α 値の関係

以上の結果から、劣化の指標として用いられる CI、分子量、分子構造それぞれにおいて、茶葉は PP の劣化抑制に有効であることが示された。一方、光安定剤のように、CI に関しては劣化促進性を示し、分子構造変化に関しては劣化抑制を示すものがあることもわかった。添加剤は複雑に作用して、樹脂の安定に寄与しており、一般に 1 つの添加剤で十分な効果を得られることは少ない。通常は複数の添加剤を併用することによって相乗効果を示し、場合によっては拮抗的に働く組み合わせもある。よって、より効果が大きくなる組み合わせを検討することが重要である。

3. 2. 4 各成分添加による力学物性評価

それぞれの添加剤が力学物性に与える影響を検討するため、各成分を添加したサンプルについて引張試験を行った結果を図 9 に示す。

基本的には、添加剤を加えた結果として、大きな物性強度変化は見られなかった。茶葉を添加することで若干の物性強度低下が認められるが、これは茶粉の粒径が他添加物と比べ大きいためであると考えられる。よって、茶葉をより微細化することにより、改善が期待される。

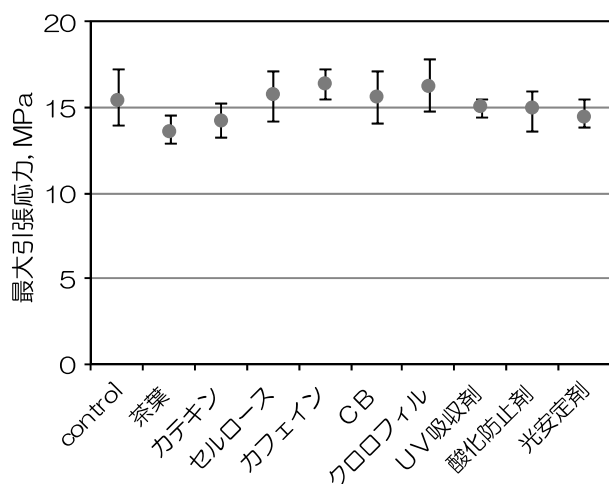


図9 各サンプルにおける最大引張応力

次に、茶葉とポリプロピレンの相互作用を検討するために、動的粘弾性測定を行った結果を図10に示す。

$\tan\delta$ はほぼ同じカーブを描いており、茶葉と樹脂との間に相互作用が生じていないことがわかった（貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 共にほぼ同じ）。

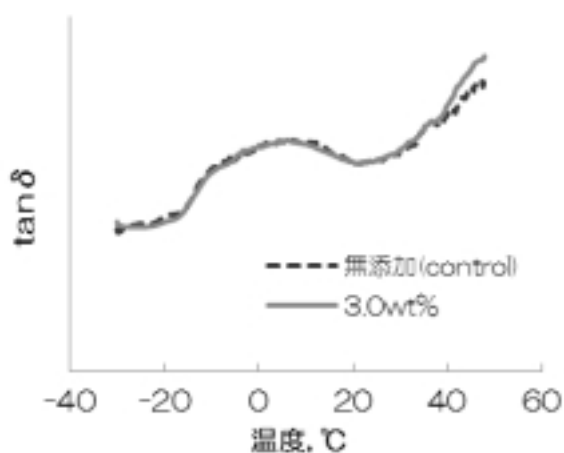


図10 茶葉添加前後の PP サンプルにおける $\tan\delta$ 変化

4. まとめ

茶葉を原料とし、カテキン重合物を主成分とする構造物をワンポットで得るために、茶葉スラリー中での酵素触媒による酸化重合を検討した。その結果、西洋わさび由来ペルオキシダーゼをはじめ、鉄サレンやヘミン、ヘマチンといった高活性触媒を用いた場合においても、重合

が阻害されることが確認された。

また、茶葉粉末を汎用樹脂に添加することで耐候性が向上する現象について詳細な検討をおこなったところ、茶葉中のカテキンやセルロース、クロロフィル、その他の成分（ビタミン等）が相乗的に働き、耐候性が付与されていることが示唆された。効果を発現するために必要な量の茶葉を加えても、樹脂の透明性は保持され、力学的強度の低下も見られなかった。以上より、茶葉を樹脂用天然添加剤として利用できる可能性が見出された。

付記

本研究の耐候性試験には財団法人 JKA 補助（競輪 12-138）であるキセノンウェザーメータ、樹脂の分子量測定には同補助（競輪 13-131）である高温 GPC システム、紫外線照射サンプルの色差測定には同補助（競輪 14-121）である分光測色計、引張強度試験には同補助（競輪 23-40）である万能材料試験機をそれぞれ活用して実施致しました。

文献

- 1) 島村忠勝. 奇跡のカテキン. PHP 研究所, 2000.
- 2) 土田裕也. 研究報告書. 滋賀県東北部工業センター, 2009, p. 44-48
- 3) 土田裕也. 研究報告書. 滋賀県東北部工業センター, 2010, p. 15-20
- 4) 小林四郎. 酵素触媒重合—新しい高分子合成手法. 万有シンポジウム, 2004
- 5) 特開 2008-285458
- 6) 特開 2006-304708
- 7) 村松 敬一郎 他. 茶の機能—生体機能の新たな可能性. 学会出版センター, 2002, 439p.
- 8) 大澤善次郎・成澤郁夫. 高分子材料の寿命予測と長寿命化技術. エヌ・ティー・エス, 2002, 1100p.
- 9) 早川浄. 高分子材料の寿命評価・予測法. (株)アイピーシー, 1994, 494p.
- 10) 月刊「茶」7月号. 静岡県茶業会議所, 2000

ヨシを用いたナノセルロース充填樹脂材料の開発（第2報）

環境調和技術担当 大山 雅寿

セルロース繊維をマイクロフィブリル状まで解きほぐす（解繊する）ことで得られるナノセルロース（NCF）は、バイオマス資源でありながら優れた機械特性を持つことから、環境調和型の新規材料、とりわけ樹脂への充填材料として期待が高まっている。本研究では、滋賀県の地域資源である琵琶湖のヨシを用いたナノセルロース充填樹脂材料の開発を目的に、ナノセルロース製造方法の検討を行った。昨年度開発したナノセルロース製造方法を用いることで、琵琶湖のヨシからナノセルロースを作製することに成功した。ポリ乳酸との複合化を行ったところ、得られた材料は大きな物性改善には至らなかった。これは、樹脂とナノセルロースとの界面接着性が弱いことに起因すると考えられる。

1. はじめに

植物の主骨格を形成するセルロースは、埋蔵量が一兆トン以上あり、また二酸化炭素を吸収することで年間一千億トン以上が生成されている¹⁾。このほぼ無尽蔵に存在するセルロースの利用範囲を今まで以上に広げることが、循環社会型のシステム構築における一つの解になると考えられており、現在、様々な方面への展開が試みられている。

その中でも、近年、一本のセルロース繊維をナノサイズまで解きほぐす（以下、解繊と称す）ことで得られるナノセルロースに注目が集まっている。ナノセルロースは、①金属に匹敵する弾性率、②ガラス以下の熱膨張率、③大きな比表面積、などの工業材料として優れた性質を持っている²⁾が、最大の特徴は、このような優れた物性を持つ材料がセルロースを含む材料から作製できるという点である。つまり、間伐材や廃棄木材などの大きな用途がなく廃棄されている材料を、付加価値の高い材料に変換できるという点である。

一方、滋賀県内においては地域資源である琵琶湖のヨシの用途拡大が課題となっており、様々な商品への展開が試みられている。しかし、廃棄さ

れるヨシはその需要量を上回っており、さらなる有効利用が求められているのが現状である。

そこで、廃棄されるヨシの用途を拡大することを目的に、琵琶湖のヨシを用いたナノセルロースの作製およびこれを用いた複合材料の創製について研究を行った。

昨年度の研究の結果、二軸押出機を用いてナノセルロース（以下、NCFと称す）を効率的に作製する方法を確立した。本年度は、琵琶湖から採取したヨシを用いてNCFの作製を行い、樹脂と複合化することでその物性を評価した。

2. 実験

2.1 ヨシの脱リグニン処理

琵琶湖から刈り取ってきたヨシを粉砕機（大阪ケミカル(株)社製 WB-1）にて粉砕後、5 wt%水酸化ナトリウム水溶液で3時間煮沸した。その後、得られた繊維質のものを水洗し、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中で煮沸後、水洗を行い、ヨシセルロースを得た。

2.2 ナノセルロース（NCF）の作製

まず、試薬濃度が20 wt%になるように有機溶媒

を調整した。これに、2. 1で作製したヨシセルロースと、パルプ(日本製紙ケミカル(株)製 NSPP)を1:4の割合で混合したものを、濃度が30 wt%となるように調整することで、ヨシ含有セルロース溶液を得た。

解繊は、二軸押出機((株)テクノベル社製 KZW15-45HG : $\phi 15$ 、 $L/D=45$)を用いて行った。スクリュウ回転数は400 rpm、シリンダー温度は75 °C、処理時間は20 minとした。

2. 3 複合材料の作製

2. 2で得られた NCF 溶液について、ジクロロメタン(和光純薬工業(株)社製 特級)で置換洗浄後、ポリ乳酸(MRF = 12.3 g / 10min at 200°C 2.16 kg 以下 PLA と称す)を所定の濃度になるように溶解し、これをシャーレ上にキャストすることでキャストフィルムを得た。得られたフィルムを熱風オーブンで乾燥後、裁断し、190 °C に設定した卓上プレス機(テクノサプライ(株)社製 小型プレス G-12 型)にてプレスすることで、複合化フィルム(厚み 500 μm)を得た。プレス成形条件は、予熱 3 min、成形 1 min とした。また、NCF 複合化の比較材料として、セルロース(ナカライテスク(株)社製 化学用)を用いて、同様に PLA と複合化した材料も作製した。

2. 4 評価

2. 4. 1 脱リグニンの確認

リグニンの除去は、フロログルシノール塩酸反応により確認を行った。メタノール(和光純薬工業(株)社製 特級) 15 ml および純水 15 ml の混合液に、フロログルシノール(和光純薬工業(株)社製) 0.25 g を添加し、その後、塩酸(和光純薬工業(株)社製 一級) 15 ml を攪拌しながら追加し、フロログルシノール塩酸塩溶液を得た。この溶液を2. 1で作製したヨシセルロースに滴下し、呈色の有無を確認した。また、FT-IR((株)島津製作所社製 FT-IR8300)を用いて、リグニン成分有無の確認も行った。

2. 4. 2 電子顕微鏡(SEM)観察

2. 2での二軸押出機処理後のサンプルをエタノール(和光純薬工業(株)社製 特級)にて回収後、ブフナー漏斗を用いて吸引濾過を行った。得られたシートを 100 °C に設定した卓上プレス機(テクノサプライ(株)社製 小型プレス G-12 型)を用いて加熱プレスを行い、NCF シートとした。このシートについて、スパッタ装置((株)日立ハイテクノロジーズ社製 日立イオンスパッタ E-1010)を用い、電流値 15 mA、時間 1 min の条件で金をコーティングした。その後、X線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズ社製 S-3000N : 財団法人 JKA 平成 11 年度補助物件)を用い、高真空モードで撮影を行った。また、引張試験後の複合材料断面についても、同様に金コーティングを行い、観察を行った。

2. 4. 3 引張強度試験

2. 3で作製したフィルムから試験片を切り出し、引張試験機(インストロン社製 5966 : 財団法人 JKA 平成 23 年度補助物件)を用いて測定を行った。引張速度は 5 mm / min とした。また、伸びについては、つかみ治具間の距離を伸びとして測定を行った。

2. 4. 4 動的粘弾性(DMA)測定

2. 3で作製したフィルムから試験片を切り出し、動的粘弾性測定装置(TA インストルメント社製 DMA1980)を用いて測定を行った。昇温速度は 5 °C / min、振幅 10 μm 、周波数 1 Hz とした。

3. 結果および考察

3. 1 リグニン除去の確認

フロログルシノール塩酸塩溶液を滴下したところ、脱リグニン処理を施していないヨシは赤紫色に変化したのに対し、脱リグニン処理を行ったヨシセルロースは、24 時間後も白色のままであった(図 1)。また、FT-IR で測定した結果を図 2 に

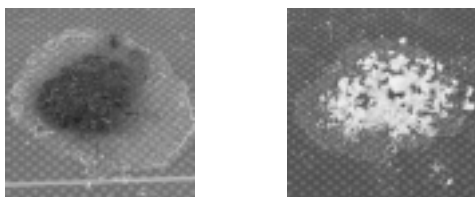


図 1 フロログルシノール塩酸溶液滴下後の様子 (左)ヨシ (脱リグニン未処理) (右)ヨシセルロース

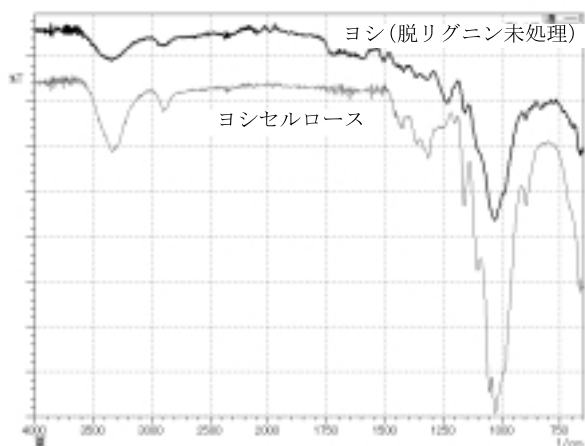


図 2 ヨシの脱リグニン処理前後における IR スペクトル

示す。ヨシには 1750 cm^{-1} 付近にリグニン由来のカルボニル基のピークが見られるのに対し、脱リグニン処理を行ったヨシセルロースにはこのピークが存在しないことから、リグニンが除去されていることがわかった。

3. 2 NCF シートの SEM 観察

ヨシを含む NCF の SEM 像を図 3 に示す。ヨシ含有の有無に関わらず、セルロースがナノサイズまで解繊できていることから、昨年度開発した手法はヨシの NCF 化にも有効であることがわかった。

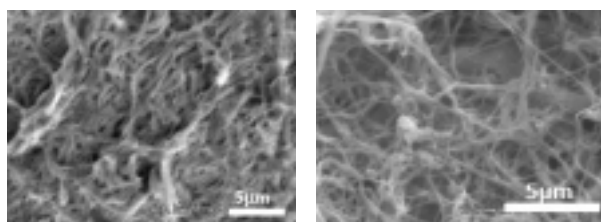


図 3 NCF の SEM 像 (左)パルプのみの NCF (右)ヨシ含有パルプの NCF

3. 3 引張試験測定

NCF 複合材料およびセルロース複合材料の測定結果を表 1 に、また代表的な S-S 曲線を図 4 に示す。NCF を複合化することにより、弾性率の増加は確認できたが、最大応力は PLA 単体の値とほぼ変化がなかった。また、セルロース複合材料と比較すると、弾性率の増加は NCF 複合材料よりも大きいものの、最大応力の値は低下した。伸びについては、NCF 複合材料、セルロース複合材料ともに PLA 単体よりも低下する結果となった。これより、セルロースとの複合化と比較し、NCF との複合化は硬くて脆くなる傾向を抑えながら弾性率を向上させることがわかった。

表 1 引張試験の測定結果

	PLA	NCF			Cellulose		
濃度 (wt%)	-	5	10	20	5	10	20
弾性率 (MPa)	1012	991	1074	1146	1378	1393	1297
応力 (MPa)	59.4	59.6	58.4	60.6	54.5	50.7	48.8
伸び (%)	14.1	8.1	7.9	8.2	5.9	5.3	5.5

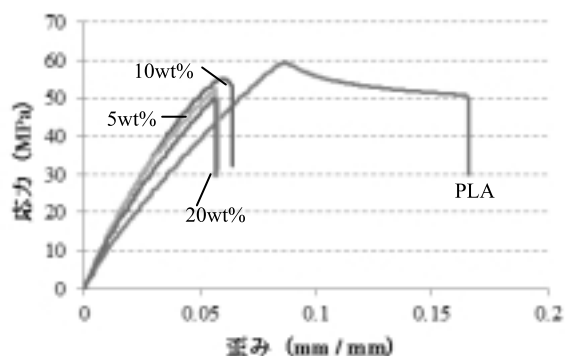
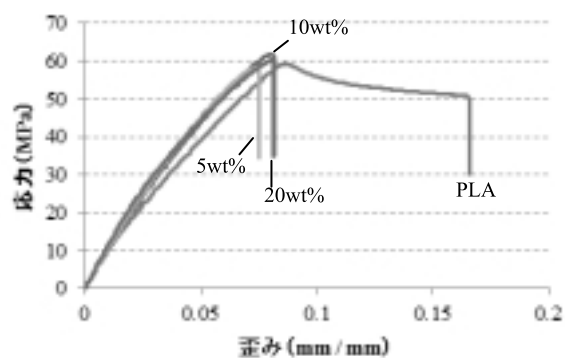


図 4 複合材料の S-S 曲線 (上)NCF / PLA 複合材料 (下)セルロース / PLA 複合材料

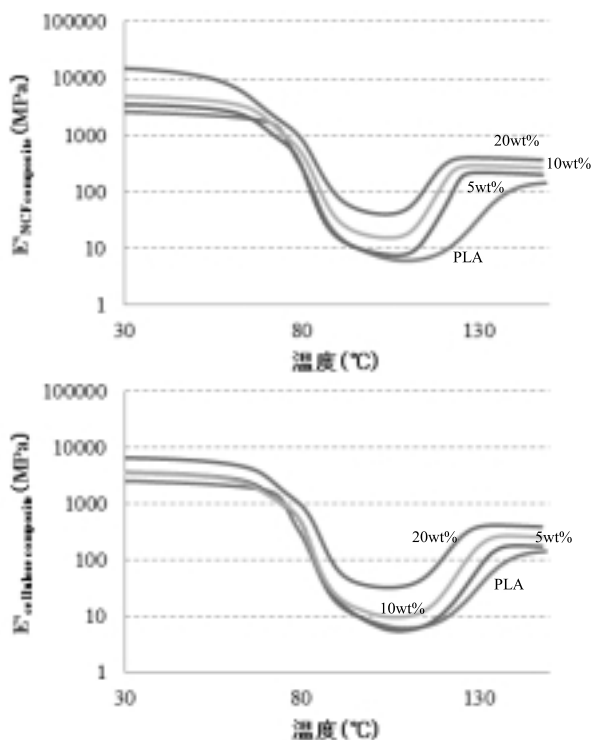


図 5 複合材料の貯蔵弾性率測定結果
(上)NCF / PLA 複合材料 (下)セル
ロース / PLA 複合材料

3. 4 DMA 測定

NCF 複合材料およびセルロース複合材料の貯蔵弾性率 (E') 温度依存性を図 5 に示す。複合化前と比較し、特に、PLA のガラス転移温度以上の領域において大幅な E' の増加が見られた。

引張試験と DMA の測定結果より、引張試験の様な大変形下における応力の解放機構が存在すると思われる。引張試験後の破断面の SEM 像を図 6 に示すが、画像より繊維の抜けやボイドが確認できる。これより、大きな変形が発生したときに、NCF / PLA 界面で発生する滑りや、フィルム中に存在するボイドから成長するクラックなどが原因となる結果、大きな改善が見られなかったも

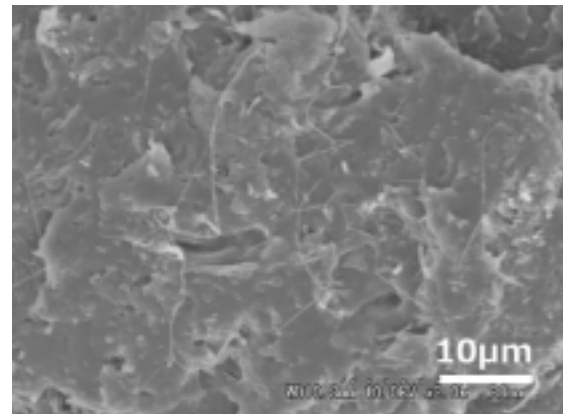


図 6 NCF 複合材料の破断面 (NCF 5wt%)

のと考える。

4. まとめ

昨年度開発したナノセルロース製造方法を用いることで、琵琶湖のヨシからナノセルロースを作製することに成功した。ポリ乳酸との複合化を行ったところ、得られた材料は大きな物性改善には至らなかった。これは、樹脂とナノセルロースとの界面接着性が弱いことに起因すると考えられる。

付記

本研究の電子顕微鏡観察には財団法人 JKA 平成 11 年度補助物件 (競輪 11-161) である X 線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡を、また引張試験には同平成 23 年度補助物件 (競輪 23-40) である万能材料試験機を活用して実施しました。この場を借りてお礼を申し上げます。

文献

- 1) セルロースの化学, 朝倉書店
- 2) セルロース利用技術の最先端, シーエムシー出版

環境対応型素材を用いた新規高分子複合材料に関する研究(第1報) ー耐衝撃性／流動性を兼ね備えた新規ポリカーボネート系ポリマーの創製ー

環境調和技術担当 神澤 岳史

アジピン酸共重合 PBT (PBAT) を相溶化剤とした ABS/PC 系新規 3 成分ブレンドについて検討した。得られたブレンド材料は、ABS/PC 単純ブレンドに比べ流動性 (MFR) が 2 倍程度、耐衝撃性が 1.6 倍程度向上していることがわかり、耐衝撃性と流動性を高度に両立する優れたブレンド材料となり得る可能性を見出した。

1. はじめに

電気・電子部品、自動車用部材などプラスチック材料で構成される成形品の耐衝撃性の向上は、成形品の耐久性や衝突・破壊時の人的被害低減の観点からその要求が高いことは周知である。さらに、近年の環境に対する意識の向上から、成形時のエネルギーコストの低減、すなわち低温での成形加工の必要性も併せて高まっている。ポリカーボネート樹脂 (PC) は、耐熱性・耐衝撃性に優れたエンジニアリングプラスチック (エンプラ) であることが知られているが、その低い流動特性のため、 280°C を超える高い成形温度が必要となるのが一般的である。そのため、PC の成形加工性を高める観点から、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体 (ABS) をブレンドする試みが古くからなされており、流動特性のみならず、樹脂全体のバランスの良さから成形品として広く用いられている。しかしながら、PC の有する耐衝撃性は ABS とのブレンドにより低下してしまうことが一般的である。

本研究は、流動特性および耐衝撃性の高度な両立を目指し、当センターがすでにノウハウを有する“動的架橋”リアクティブプロセッシング (RP: 反応押出) 法を駆使した PC 系新規ポリマーブレンド材料を創製することを目的とする。なお RP とは、押出機内で化学反応を行い、樹脂に機能性を付加することのできる高い生産性・低コスト性の両立が可能な技術であり、当センターの保有シーズである。

当センターではこれまで、RP 技術を駆使したポリ乳酸 (PLA) / PC ブレンドに関する先進的な取り組みを進めてきた。平成 21 年度には、耐熱性・耐衝撃性の改善に有効な新規 3 成分 RP 系 PC ポリマーブレンド組成を見出し、特許出願¹⁾を行ったところである。当該組成物は、PC と非石油 (バイオマス) 由来プラスチックである PLA とをブレンドする際の相溶化剤に、生分解性素材であるアジピン酸共重合ポリブチレンテレフタレート (PBAT) を用いる環境対応型 3 成分反応系ブレンドである。本ブレンド系のポイントは、PBAT が以下の(1)~(3)に示す特徴を有し、「PC の流動性、および脂肪族系ポリマーである PLA との親和性の双方を向上可能な興味深い材料である」ことにある。

- (1)PC と分子レベルで混ざり合い (完全相溶系: 図 1²⁾)、極めて親和性が良好
- (2)PC の流動性向上効果 (PC の可塑剤効果)

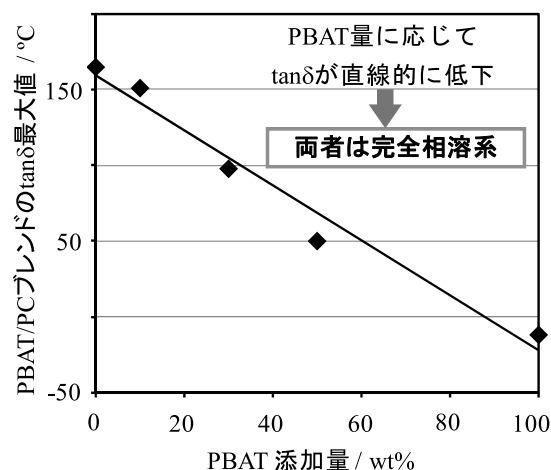


図1 PBAT 添加量に対する PC/PBAT ブレンドの $\tan\delta$ 最大値変化²⁾

(3)PLA をはじめとする脂肪族系ポリマーにラジカル発生剤（過酸化物）を添加することにより、容易に化学結合を形成（動的架橋）可能（図2）

本研究では、上記知見を脂肪族成分が含有された、PLA 以外のポリマーである ABS に適応することで、ABS / PC の流動性と耐衝撃性をいづれも向上し、現在 PC が適用されている製品のさらなる高性能化および新規用途への展開、ならびに成形時のエネルギーコスト低減を目指す内容である。

本年度は、

①ABS系樹脂と PBAT との親和性および動的架橋性評価

②ABS/PC/PBAT 系ブレンドの流動性、耐衝撃性および耐熱性評価

を行い、ブレンド系の基礎特性を把握することとした。

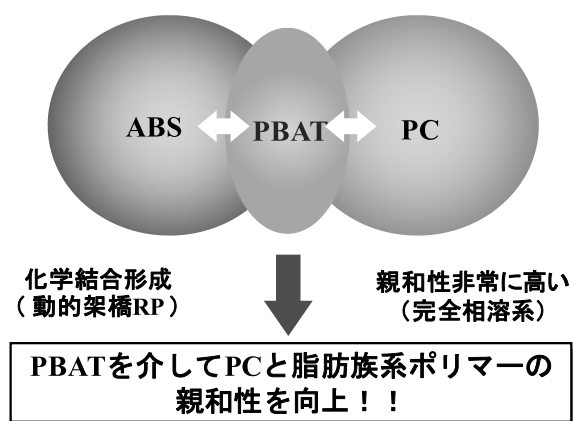


図2 新規PC系ポリマーブレンドのコンセプト

2. 実験

2. 1 使用材料

用いた試料は以下の通りである。

①ポリスチレン樹脂（PS）：“トーヨースチロール GP MW1D”（東洋スチロール(株)製）
MFR=1.9(g/10min at 200°C 5 kg) (カタログ値)。
80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。なお、MFR は熱可塑性樹脂の溶融流動性を表す数値

であり、規定口径のダイスから 10 分間あたりに押し出される樹脂の重量 (g/10min) である。

②アクリロニトリル/スチレン共重合樹脂（AS）：“LITAC 120PCF”（日本エイアンドエル(株)製）MVR=25 (cm³/10min at 220°C 10 kg)（カタログ値）。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。なお、MVR も MFR と同様、熱可塑性樹脂の溶融流動性を表す数値であり、規定口径のダイスから 10 分間あたりに押し出される樹脂の容量 (cm³/10min) である。

③アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合樹脂（ABS）：“SANTAC AT-08”（日本エイアンドエル(株)製）MVR=45 (cm³/10min at 220°C 10 kg)（カタログ値）。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。

④ポリブチレンテレフタレート（PBT）：“ノバデュラン 5010R5”（三菱エンジニアリングプラスチック(株)製）。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。

⑤ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）：“ECOFLEX”（BASF Japan (株)製）、
M_w = 15.3×10⁴、M_w/M_n = 2.34（いずれもポリスチレン換算）、MFR = 2.9 (g/10min at 200°C 2.16 kg)。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。

⑥ポリカーボネート（PC）：“CALIBRE 301-30”（住化スタイルンポリカーボネート(株)製）、
M_w=42.2×10³、M_w/M_n=2.14（いずれもポリスチレン換算）、MFR=0.3 (g/10min at 200°C 2.16 kg)、
MVR=30 (cm³/10min at 300°C 1.2kg)（カタログ値）。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。

④ラジカル発生剤（過酸化物（ジクミルパーオキシド（DCP））：“パークミル D”（日油(株)製、1 分間半減期温度：175.2°C、1 時間半減期

温度：135.7℃、10 時間半減期温度：116.4℃）をそのまま使用した。

2. 2 リアクティブプロセッシング条件

熔融ブレンドとリアクティブプロセッシングは、スクリュウ回転数を 250rpm に設定した二軸押出機（KZW15-45HG、L/D=45、 ϕ =15、(株)テクノベル製）を用いて行い、ダイスからの融出ポリマーを水槽中で冷却後、ペレット化し試料を作製した。本押出機は 6 つのシリンダー部（C1～C6）とダイスから構成されている。その温度設定は、C1 部は 100℃ で一定、C2～C6 部およびダイス部は 180℃ を基本とし、PC とのブレンド時は C2～C6 部およびダイス部を 230℃、PBT とのブレンド時は 260℃ とした。またスクリュウは、フルフライト型からなる構成内に、4 箇所のニーディングゾーン（C1～C2 間、C2～C3 間、C4～C5 間、C5～C6 間）を有し、更に 2 箇所の逆送りセグメント（C2～C3 間、C4～C5 間のニーディングゾーン直後）を有するものを用いた。

2. 3 シート作製条件

80℃ に設定した熱風オーブンにて 5 時間乾燥したペレットサンプルを 210℃ に設定した卓上プレス機（小型プレス G-12 型：テクノサプライ(株)製）にて 2 分間予熱後、60MPa で 1 分間熔融プレスを行った。熔融サンプルを速やかに水冷版に挟み込み冷却した。シート厚は概ね 300 μ m であった。

2. 4 射出成形条件

80℃ に設定した熱風オーブンにて 5 時間乾燥したペレットサンプルを 230℃ に設定した射出成形機（ES1000 型：日精樹脂工業(株)製）に供し JIS K 7111 型ダンベル試験片（80mm×4mm×10mm、ノッチ付）を作製した。なお、射出速度を 30mm/s、保圧を 30MPa、保圧時間を 20s～60s の所定時間、金型温度を 30℃ に設定した。

2. 5 測定

2. 5. 1 ヘイズ測定

2.3 法にて作製した試験片を用い、JIS K7361-1 に従いヘイズメータ（スガ試験機（株）製 HGM-2B）にて行った。なお、ヘイズ値は試料厚みの影響を補正するため、式(1)に従い 300 μ m に換算した値を用いた。

ここで、d：試料厚み（ μ m）ある。

$$\text{Haze(at 300}\mu\text{m)} = \text{Haze} \times \frac{300}{d} \quad (1)$$

2. 5. 2 メルトフローレート（MFR）測定

80℃ に設定した熱風オーブンにて 5 時間乾燥したサンプルを、230℃ に設定したメルトインデクサー（F-F01: (株)東洋精機製作所製）を用い、荷重 2.16kg、予熱 3 分で測定した。

2. 5. 3 耐衝撃試験（シャルピー）

2.4 法にて作製した試験片を用い、JIS K7111 に従い恒温槽付き耐衝撃試験機（(株)安田精機製作所製 No.258-L-PC：財団法人 JKA 平成 19 年度補助物件）にて 20℃ で行った。ハンマー荷重は 4.0J を用いた。

2. 5. 4 熱機械（TMA）測定

2.4 法にて作製したダンベル試験片を 4mm×4mm×4mm に切り出し、ダイナミック熱分析システム（TMA8310: (株)リガク製）の TMA ペネトレーションプローブを用いて測定した。ロードピン系： ϕ 1mm、荷重：490mN、昇温速度は 2℃/min とした（図 3）。また、本研究の「耐熱温度」は、下記により定義することとした。

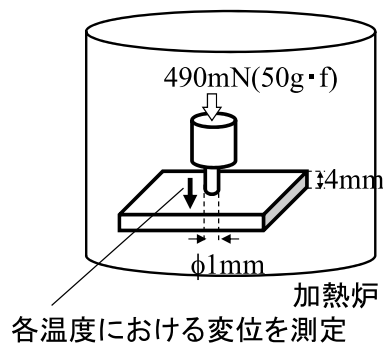


図3 TMA試験の概要図

「耐熱温度」：温度上昇に起因する熱膨張が最大となり、圧縮が開始された点を始点（熱変形開始点）とし、始点からの圧縮量が 0.5%に達した際の温度。なお、本温度はビカット軟化点（JIS K 7206）と概ね相関があることを経験上見出している（表 1）。

表 1 JIS 法と TMA 法（本法）の測定例

樹脂	耐熱温度/°C	
	JIS K 7206	TMA法
PC	149 ^{a)}	147
ABS/PC	115 ^{b)}	115

a)タキロン(株)HP, b)電気化学工業(株)HP

3. 結果および考察

3. 1 ABS/PBAT 系二成分ブレンドの評価

アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合樹脂（ABS）は、アクリロニトリル/スチレン共重合（AS）成分を連続相に、ブタジエン成分を分散相とする海島構造を形成していることが知られている。ブタジエン相の分散径はグレードによって異なるものの、0.3 μ m 前後である³⁾。そこで、ABS と PBAT との相溶性に与える構成成分の影響を把握するため、まずは ABS の連続相成分である AS と PBAT との相溶性を評価することとした。調製した種々組成の AS/PBAT シートの透明性をヘイズメータにより測定した結果を PS/PBAT、AS/PBT の結果とともに表 2 に示す。

AS/PBAT ブレンドの透明性は、PBAT 添加量が 20wt%までは極めて高く、30wt%添加した際

表 2 各種ポリスチレン系化合物と PBT 系樹脂との透明性評価（ヘイズ測定結果）

ブレンド種	ヘイズ(300 μ m換算)/%				
	PBAT量/wt%				
	0	5	10	20	30
AS/PBAT	2.8	1.8	1.3	1.9	19
AS/PBT	—	—	—	—	77
PS/PBAT	—	—	—	—	82

も比較的透明性を維持していることがわかった。一方、AS/PBT および PS/PBAT の透明性はいずれも大きく低下した。これらは、AS と PBAT との相溶性が特異的に高いことを示す結果である。各ブレンドの構成成分を考慮すると、AS 樹脂のアクリロニトリル成分と PBAT 樹脂のアジピン酸成分の存在が両者の親和性向上のキ一化合物であることが推定される。

続いて、分散相であるブタジエン成分を含む ABS と PBAT とのブレンドの透明性を評価し、相溶系である AS/PBAT ブレンドに対するブタジエン成分の影響を明らかにすることとした。調製した種々組成の ABS/PBAT シートの透明性をヘイズメータにより測定した結果を ABS の結果とともに図 4 に示す。図 4 において、横軸は ABS 中のブタジエン成分と PBAT 成分との化学結合形成を狙ってさらに加えたラジカル発生剤（DCP）の添加量（phr）である。なお、phr（Per Hundred Resin）とは、樹脂 100 重量部に対する添加剤の重量部を示している。

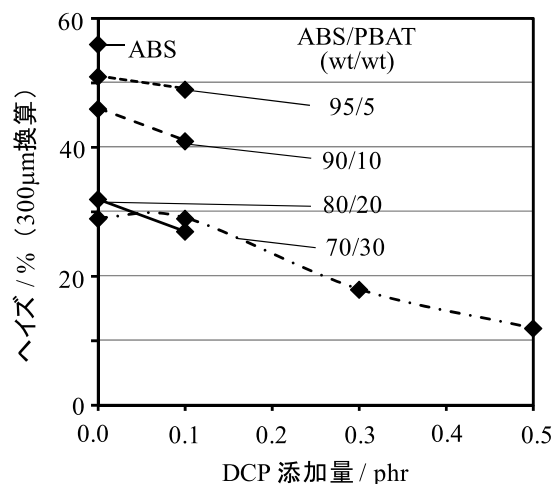


図 4 各種 ABS/PBAT ブレンドの透明性

ABS/PBAT ブレンドの透明性は、AS/PBAT ブレンドに比べ低下していた。これは、前述のとおり AS と PBAT は良好に相溶するものの、PBAT とブタジエン成分が親和性に乏しいことが要因であると考えられる。

また、同系の透明性はラジカル発生剤である DCP 添加量の増大に従い向上する傾向が認められた。これは、ラジカル発生剤の添加が ABS の

ブタジエン成分と PBAT 成分との親和性を高め得ることを示しており、ABS と PBAT の相溶化を達成させ得る方法であると考えられる。しかしながら、ゴム成分との相溶化が過度に進行するとゴム機能発現のためのキーとなる分子内二重結合が減少し、ゴムとしての機能が低減される懸念があるため、DCP の添加量は後述の耐衝撃性評価とともに適宜判断する必要があると考えられる。さらに、同系の透明性は PBAT 添加量の増大に従い向上する傾向が認められた。これらの要因は不明であり今後の解明が必要であるが、PBAT や DCP の添加は結果として ABS の光学特性（透明性）に大きな影響を与えることが明らかとなった。

3. 2 ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドの評価

3. 2. 1 三成分ブレンドの流動性に及ぼすラジカル発生剤添加量の影響

ABS と PBAT の親和性はラジカル発生剤を添加した RP により向上することを見出した。また、当センターでは PBAT には PC と相溶する性質があることを既に見出している^{1), 2)}ため、PBAT 添加による ABS/PC ブレンドの特性向上を期待し、ABS/PBAT に PC をさらに加えた三成分ブレンドの特性、中でもまずは流動特性を把握することとした。

あらかじめ調製した ABS/PBAT (70/30) (wt/wt) (DCP 添加量=0.0, 0.1, 0.3, 0.5phr)それぞれに対して PC をブレンドして作製した ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドの 230°C における流動性 (MFR) を測定した結果を ABS/PC (50/50) (wt/wt)の結果とともに図 5 に示す。なお、ABS/PBAT (70/30) (wt/wt)と PC との混合割合は、三成分ブレンド内の ABS と PC との比率が同一になるよう、ABS/PBAT/PC = 50/22/50 (wt/wt/wt) = 41/18/41 (wt/wt/wt) とした。

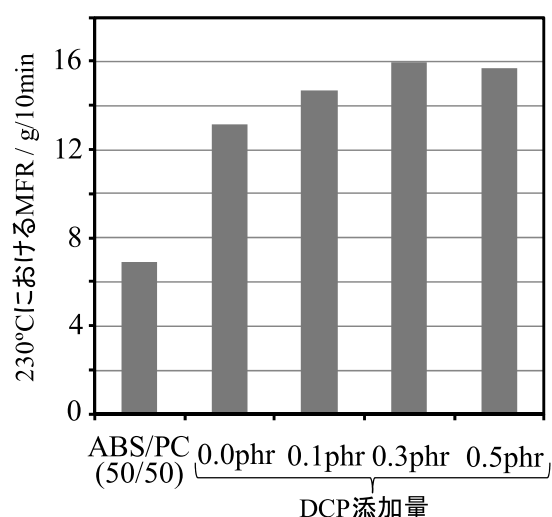


図 5 ABS/PBAT/PC(41/18/41)(wt/wt/wt)へのラジカル発生剤添加が流動特性に及ぼす影響

ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドとするだけで 230°C での MFR は大きく向上した (図 5、0.0phr)。また、ラジカル発生剤 (DCP) を加えるとその傾向はさらに顕著となった (図 5、0.1~0.5phr)。これらの要因も不明であり今後解明する必要があるが、推定要因としては、① PBAT および DCP 添加による相溶性向上の副次的効果、あるいは②DCP 添加により発生したラジカルに起因する分子切断および分子量低下などが挙げられる。しかしながら、PBAT や DCP の添加は結果として ABS/PC の流動特性を大きく向上 (1.9~2.3 倍) させ得ることが明らかとなった。

3. 2. 2 三成分ブレンドの流動性に及ぼす PBAT 添加量の影響

ABS/PC ブレンドの流動特性に及ぼす PBAT 添加量の影響を明らかにするため、PBAT 添加量を変化させて作製した ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドの 230°C における MFR を測定した。ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドは、あらかじめ調製した各種 ABS/PBAT ブレンド (ABS / PBAT = 90/10, 80/20 および 70/30、DCP 添加量はいずれも 0.1phr) それぞれ 50wt%に対して PC を 50wt%ブレンドして作製した。これら三成分ブレンドの 230°C における MFR 測定結果を

ABS/PC (50/50) (wt/wt) (DCP 無添加) および
ABS/PBAT/PC = 41/18/41 (wt/wt/wt) (DCP
0.1phr) の結果とともに図 6 に示す。

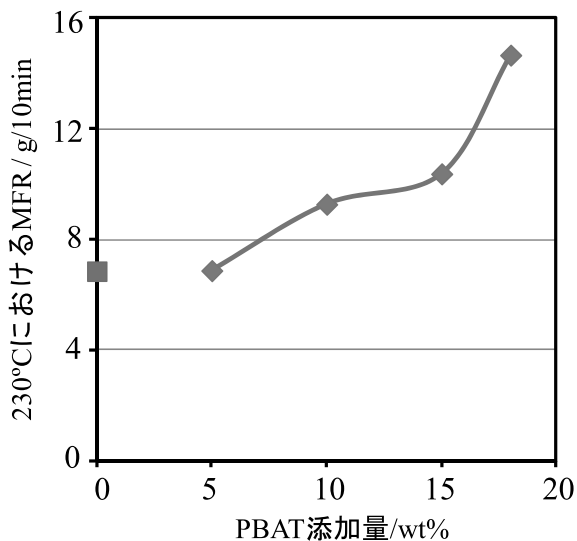


図 6 ABS/PBAT/PC(DCP 0.1phr)への PBAT 添加が流動特性に及ぼす影響

三成分ブレンドの MFR は、ABS/PC 同等程度 (PBAT 5wt%) から 2.3 倍程度 (同 18wt%) まで、PBAT 添加量の増加に従い顕著に増加することがわかった。これは、PBAT が三成分ブレンドの流動性に大きな影響を及ぼしており、PBAT 量によって三成分ブレンドの流動性が制御可能であることを示す結果である。

3. 2. 3 三成分ブレンドの耐衝撃性に及ぼすラジカル発生剤添加量の影響

流動特性に加えて、ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドの耐衝撃特性を把握することとした。まず、耐衝撃特性に及ぼす DCP 添加量の影響を明らかにするため、あらかじめ調製した ABS/PBAT (70/30) (wt/wt) (DCP 添加量=0.0, 0.1, 0.3phr)それぞれに対して PC をブレンドして作製した ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドの室温におけるシャルピー衝撃値 (ノッチ付) を測定した結果を ABS/PC (50/50) (wt/wt)の結果とともに図 7 に示す。なお、ABS/PBAT (70/30) (wt/wt) と PC との混合割合は、三成分ブレンド内の ABS と PC との比率が同一になるよう、ABS / PBAT / PC = 50 / 22 / 50 (wt/wt/wt) = 41 / 18 / 41

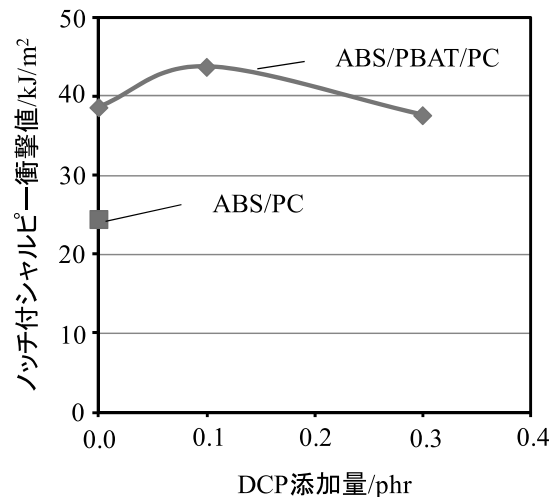


図 7 ABS/PBAT/PC(41/18/41)(wt/wt/wt)へのラジカル発生剤添加が衝撃特性に及ぼす影響

(wt/wt/wt) とした。

ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドとするだけで衝撃値は大きく向上した。また、DCP を 0.1phr 加えるとその傾向はさらに顕著となった。しかしながら、DCP の過度の添加は衝撃性が低下する結果となった。これらの要因も不明であり今後解明する必要があるが、推定要因としては、①PBAT および DCP 添加による相溶性向上の副次的効果、あるいは②DCP の過度な添加により ABS 内のブタジエンゴム成分内の二重結合が減少し、ゴムとしての機能が低下した可能性が挙げられる。

3. 2. 4 三成分ブレンドの耐衝撃性に及ぼす PBAT 添加量の影響

ABS/PC ブレンドの耐衝撃特性に及ぼす PBAT 添加量の影響を明らかにするため、PBAT 添加量を変化させて作製した ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドの耐衝撃性を評価した。ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドは、あらかじめ調製した各種 ABS/PBAT ブレンド (ABS / PBAT = 90 / 10、80 / 20 および 70 / 30、DCP 添加量はいずれも 0.0 および 0.1phr) それぞれ 50wt%に対して PC を 50wt%ブレンドして作製した。これら三成分ブレンドの室温におけるシャルピー衝撃値 (ノッチ付) を ABS/PC (50/50) (wt/wt)

(DCP 無添加) および ABS/PBAT/PC = 41/18/41 (wt/wt/wt)の結果とともに図 8 に示す。

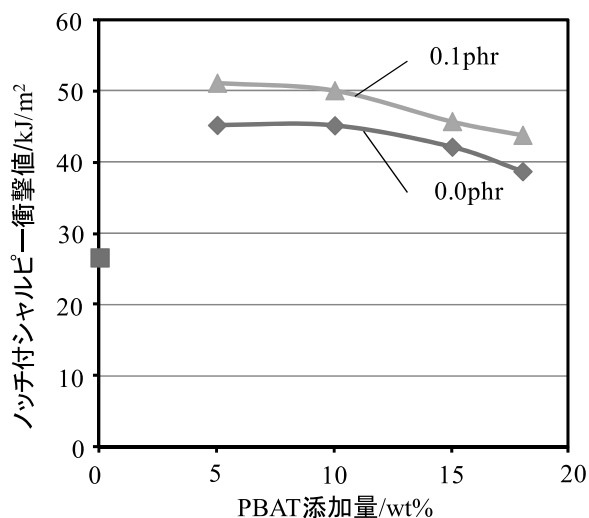


図 8 ABS/PBAT/PC への PBAT 添加が衝撃特性に及ぼす影響

PBAT 添加量の増加に従い低下する傾向が認められるものの、三成分ブレンドの衝撃値は PBAT の添加によって ABS/PC に対し大きく向上した。また、DCP の添加によってその傾向はさらに顕著になった。これらは、PBAT および DCP が三成分ブレンドの耐衝撃性に大きな影響を及ぼしていることを示す結果である。

3. 2. 5 三成分ブレンドの耐熱性評価

流動特性および耐衝撃特性に加えて、ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドの耐熱性を把握することとした。ABS/PBAT/PC 系三成分ブレンドは、あらかじめ調製した各種 ABS/PBAT ブレンド (ABS/PBAT=90/10、80/20 および 70/30、DCP 添加量はいずれも 0.0 および 0.1phr) それぞれ 50wt%に対して PC を 50wt%ブレンドして作製した。これら三成分ブレンドの TMA により求めた耐熱温度を図 9 に示す。

DCP 添加有無は耐熱性に大きな影響を及ぼさないものの、PBAT 添加量の増加に従い耐熱性が低下する傾向が認められた。これは、PBAT の融点が 110~120℃であり、同温度近辺で PBAT 成分が融解したことが要因であると考えられる。しかしながら、PBAT 量を適正化すること

で ABS/PC (50/50) (wt/wt)同等程度の耐熱性を達成可能であることがわかった。

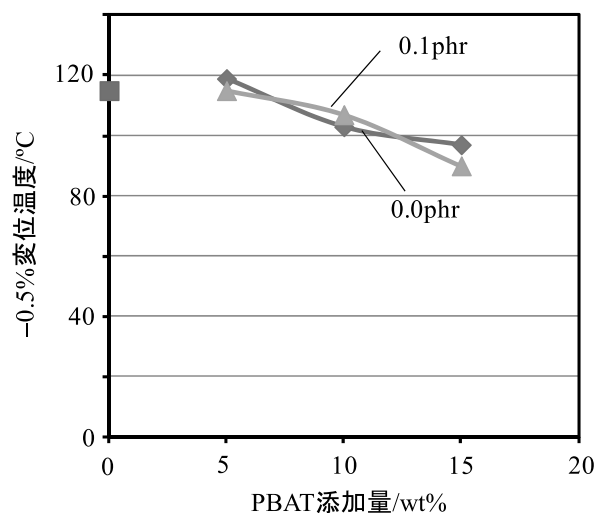


図 9 TMA 変位量から求めた ABS/PBAT/PC の耐熱温度

3. 2. 6 三成分ブレンド各種特性のまとめ

3.2.1~3.2.5 にて評価した流動特性、耐衝撃特性および耐熱性に及ぼす PBAT および PO (DCP) の影響をまとめた結果を図 10 に示す。各特性の増減は添加剤量に応じて変化する傾向が認められたが、要求に応じて材料特性を設計可能であり、全ての特性がバランスされたポイント (バランスポイント) が存在し得ることを見出した。

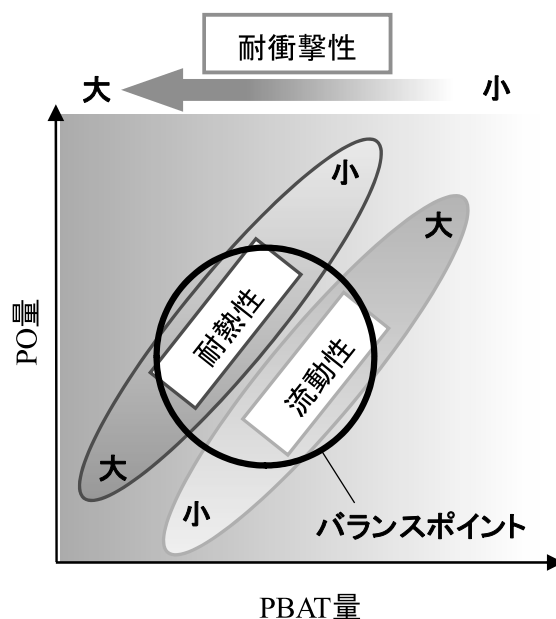


図 10 三成分ブレンドの各種特性まとめ

4. まとめ

- (1) AS 成分と PBAT 成分は完全相溶すること、ABS と PBAT の親和性はラジカル発生剤を添加した RP により向上することをそれぞれ見出した。
- (2) ABS/PC ブレンドへ PBAT および PO 成分を添加したところ、流動特性と耐衝撃特性がいずれも大きく向上することを見出した。
- (3) ABS/PC ブレンドに対する PBAT および PO 成分量を検討したところ、流動特性、耐衝撃特性および耐熱性が両立するバランスポイントが存在することを見出した。

付記

本研究は独立行政法人科学技術振興機構(JST)による平成 23 年度研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) 探索タイプの支援を受け遂行しました。また、耐衝撃性評価には財団法人 JKA 平成 19 年度補助物件である恒温槽付き耐衝撃性試験機 (19-85) を、耐熱性評価には同平成 14 年度補助物件である熱分析装置 (14-21) を活用して実施しました。この場を借りてお礼を申し上げます。

文献

- 1) 神澤岳史, 特開 2010-285565 (2010)
- 2) T. Kanzawa *et al*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 121, 2908 (2011)
- 3) 特性別にわかる実用高分子材料, 84 (2002) 工業調査会

バイオマスからの電気二重層キャパシタ材料の開発

繊維・高分子担当 脇坂 博之

本研究では、社会的基礎資材としての利用が増大する活性炭について、新たな利用用途として注目される電気二重層キャパシタ（EDLC）の電極材料としての利用可能性を追究した。来るべき資源エネルギーのパラダイムシフトや持続可能な循環型社会の実現に際し、未利用バイオマスを用いて、活性炭の製造可能性を検討した。その結果、賦活温度 900 °C、賦活ガスに二酸化炭素を用いて、比表面積 1125m²/g の活性炭が得られることが分かった。当該バイオマスは活性炭になり得る材料であり、EDLC 材料として利用可能性を示す知見を得た。

1. はじめに

活性炭は nm サイズの微細孔を有し、その表面積は 500m²/g を超える炭素材料である。この微細孔は炭素内部に網目状に形成され、その細孔内に様々な物質を吸着固定する。工業的な利用としては、その吸着能を活かした化成品の脱色や精製に利用され、近年ではダイオキシンなどの環境ホルモンやシックハウスの原因物質といわれる揮発性有機化合物（VOC）の吸着除去や上水、排水処理、製造工程時の溶剤回収など、工業用吸着剤としての利用から、環境負荷低減を目的とした需要が生まれ、その利用用途は増加している。

最近、活性炭の新しい用途として注目されているのは電気二重層キャパシタ（Electric Double-Layer capacitor:EDLC）である。キャパシタとは、2 枚の電極板の間にイオン性の電解液を入れ電気をイオン化して蓄えるための蓄電池のことである。EDLC の基本構成を図 1 に示す。セパレーターを介した 2 枚の電極と電解液に電圧を印加し、正・負に分極させると電解液中のイオンが電荷補償のため電極表面へ引き寄せられ、電気二重層が形成され充電される。放電はこの逆のプロセスが起これ、エネルギーの貯蔵、放出が行われる。この機構は基本的に物理的な吸脱着であることから、EDLC に蓄積される容量を上げるには一般的に電子伝導性があり、表

面積が大きい活性炭が用いられ、電極重量あたり 100～140F/g 程度の容量密度が達成されている^{1～4)}。

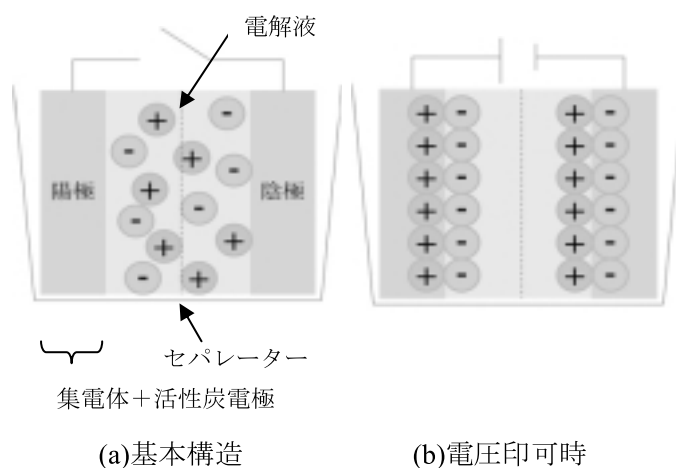


図 1 EDLC の基本構造と蓄電原理

活性炭の出発原料は大きく分けてヤシ殻などの植物（バイオマス）系と石炭やタール、ピッチなど化石資源を由来とした石炭系に分かれる。特にヤシ殻は最も需要の高い活性炭原料であるが、持続的な循環型社会の推進による資源エネルギーのパラダイムシフト、国内バイオマスの利活用の推進といった社会的要求のみならず、高比表面積化といった新たな機能性を有した活性炭の製造ニーズに対応するため、ヤシ殻に代わる新たなバイオマスからの活性炭の創製が求められている。

そこで、本研究では EDLC の電極材料として

の利用可能性を追求すべく、新たなバイオマス原料を用い、その活性炭化を試み、その製造条件や活性炭物性について検討した。

2. 実験

2. 1 炭素化処理

バイオマス試料を長さ約 1 cm、幅約 5 mm 程度の短冊状に裁断し、アドバンテック東洋(株)製ロータリーキルン (図 2) にて炭素化を行った。炭素化の条件は次のとおりである。

キルン回転速度：2 rpm

窒素流量：1.5 L/min

昇温条件

R.T. → (10 °C/min) → 800 °C (20 min)



図 2 ロータリーキルン

炭素化物の収率は次式から求めた。

$$Y_c = (M/M_0) \times 100$$

ここで Y_c は、バイオマス炭素化物の収率 (%)、 M_0 はバイオマスの乾燥重量、 M は炭素化物の乾燥重量である。乾燥重量は、試料を 105 °C で 1 時間乾燥させた後、測定した。

2. 2 賦活処理

得られた炭素化物約 1 g を秤り取り、ロータリーキルンに投入し、窒素雰囲気下 (1 L/min)、昇温速度 10 °C/min で 900 °C まで昇温、その後、

賦活ガスである二酸化炭素に切り替え (1.0 L/min)、賦活処理を行った。キルンの回転数を 0~15 rpm、賦活処理時間を 15~47 分まで変化させ、最適な賦活条件を見出すこととした。賦活収率は次式から求めた。

$$Y_a = W/W_0 \times 100$$

ここで、 Y_a は賦活収率 (%)、 W_0 は炭素化物の乾燥重量、 W は活性炭の乾燥重量である。

2. 3 活性炭の物性評価

液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線は、自動比表面積測定装置 ((株)島津製作所製、Tristar3000) を用いて測定した。比表面積は、直線性が成立する 0.01~0.1 の相対圧範囲における BET プロットから求めた。全細孔容積は相対圧 0.98 における窒素吸着量から算出した。平均細孔直径 $D(\text{nm})$ は細孔構造が円筒型であると仮定して、比表面積 $S (\text{m}^2/\text{g})$ と全細孔容積 $V(\text{mL/g})$ から次式により算出した。

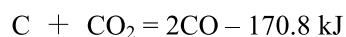
$$D = 4000V/S$$

3. 結果および考察

3. 1 ガス賦活によるバイオマスの活性炭化

3. 1. 1 原理

活性炭の製造における賦活方法はガス賦活と薬品賦活の 2 つに大別される。なかでもガス賦活法は炭化された原料を高温で水蒸気、二酸化炭素、空気、その他酸化ガスと接触反応させて微細な多孔質の活性炭を作る方法である。本研究では、特にボイラなどの設備を必要としない炭酸ガスを用いた賦活により活性炭を調製した。炭素材料と炭酸ガスの反応は次の式で表される⁵⁾。この反応は炭素の活性化をさせるとともに、発生炉ガス化反応であり、850 °C より高い温度条件で進行する。



3. 1. 2 キルン回転数による活性炭物性への影響

キルンの回転数により得られる活性炭物性、特に比表面積への影響を検討した。表 1 に賦活温度 900 °C、賦活時間 30 分、CO₂ 流量 1 L/min における回転数による活性炭物性への影響を示す。比表面積は回転数の増加とともに増大した。これは、炭素化物が回転することにより、賦活ガスと効率的に接触し、反応が進行したためと考えられる。またキルンの回転数をさらに上げることで比表面積も増大するものと思われるが、回転部の損耗を考慮し、本結果から、キルンの回転数は 15 rpm と決定した。

表 1 回転数の変化による活性炭物性への影響

回転数 (回/分)	収率(%)	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)
0	83.3	552	0.24	1.74
3	69.2	654	0.29	1.79
15	71.7	863	0.39	1.79

3. 1. 2 賦活時間による活性炭物性への影響

次に賦活時間による活性炭物性への影響について検討した。表 2 に賦活時間の変化に伴う活性炭物性について示す。また図 3 に賦活収率と比表面積の関係を示す。賦活条件は、賦活温度 900°C、CO₂ 流量 1 L/min、回転数 15 rpm で行った。賦活前のバイオマス炭素化物の比表面積は 1 m²/g 以下であり、賦活ガス反応により比表面積が増大していることが分かる。また、図 3 より比表面積は収率 37.1% を極大として減少に転じていることが分かる。これは、この収率以下の領域において、平均細孔直径が増加していることから、賦活反応の過度の進行により、細孔の合が生じることにより、比表面積が減少に転じたと思われる。

表 2 賦活時間による活性炭物性への影響

時間(分)	収率(%)	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)
0	—	0.61	0.01	82.7
15	71.7	863	0.39	1.79
30	48.5	967	0.47	1.92
34	44.9	915	0.42	1.87
36	37.1	1125	0.52	1.83
39	28.4	1040	0.48	1.87
43	23.5	995	0.49	1.99

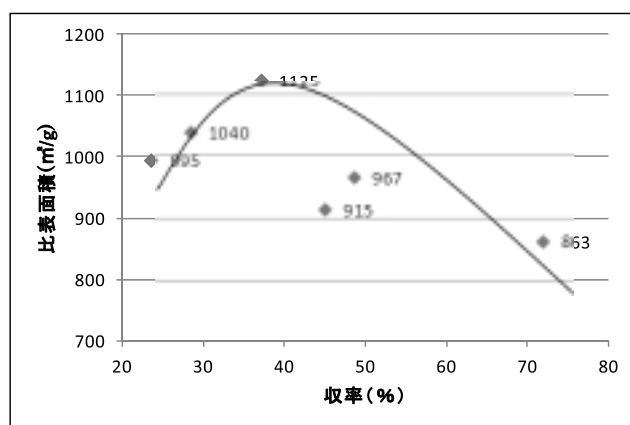


図 3 収率と比表面積の関係

図 4 に賦活時間と収率の関係を示す。ガス賦活での見かけの反応速度、つまり炭素材料の重量減少速度は、0 次もしくは 1 次式で次のようにあらわされる⁵⁾。

$$-dW/dt = K' \quad \text{もしくは} \quad -dW/dt = KW$$

ここで、炭素材料は W、反応時間 t、反応速度定数 K'、K である。図から炭素化物と賦活ガスである CO₂ の反応は線形的に推移する事が分かる。このことから、本系の見かけの反応速度は 0 次であることが分かる。

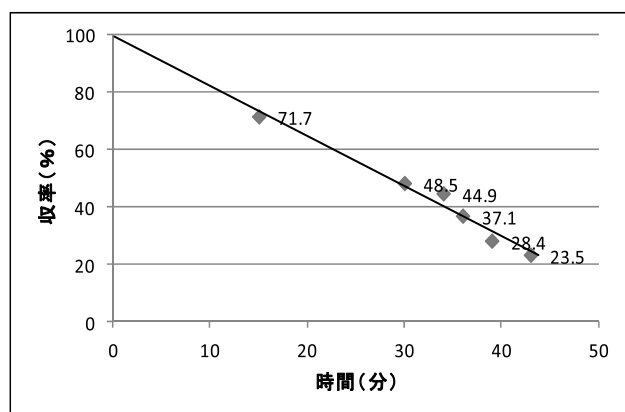


図 4 賦活時間と収率の関係

4. まとめ

本研究では、社会的基礎資材としての利用が増大する活性炭について、新たな利用用途として注目される EDLC の電極材料としての利用可能性を追究することを目的に実施した。また、資源エネルギーのパラダイムシフトや、持続的な循環型社会の推進、未利用バイオマスの利活用の推進を見据え、新たな未利用バイオマス原料を用いて活性炭の製造可能性を調べた。その結果、賦活温度 900 °C、キルン回転数 15 rpm、

賦活ガスとして CO₂ を用い、流量 1 L/min で行ったところ、収率 37.1 % で比表面積 1125 m²/g の活性炭を得た。当該バイオマスは活性炭原料となり得ることが分かり、電極材料として利用可能である基礎的知見を得ることが出来た。今後、さらなる活性炭調製方法を検討し、電極の作製による電気化学測定を行い、EDLC 電極としてのポテンシャル追究を試みたいと考えている。

文献

- 1) K. Naoi et al., *Interface*, 2008, 18(1).
- 2) 直井, 西野, 森本監訳. 電気化学キャパシタ基礎・材料・応用. エヌ・ティー・エス, 2001.
- 3) 田村監修. 大容量電気二重層キャパシタの最前線. エヌ・ティー・エス, 2002.
- 4) キャパシタ便覧編集委員会編. キャパシタ便覧. 丸善, 2009.
- 5) 真田, 鈴木, 藤本. 新版活性炭基礎と応用. 講談社, 2003.

シルク製品を家庭で洗濯できる加工技術の開発

繊維・高分子担当 谷村 泰宏

脇坂 博之

山田 恵

シルク製品が抱える課題の一つである耐洗濯性について、シルクのマクロフィブリル化を制御する特殊な加工による洗濯性の向上を試みた。加工時の pH、芒硝濃度を検討し最適な加工条件を見出した。その結果、本加工では pH10 以上、芒硝濃度 10g/l 以上で効率よく進行する事が分かった。また芒硝による加工効果は、塩化ナトリウムでも同様に発現することが分かり、加工コスト低減に関する知見を得た。さらに、シルクに一定のテンションをかけ加工処理する事により、収縮率を通常より約 20%抑制することが可能となり、シルクの耐洗濯性の向上とともに、加工の低コスト化に寄与する結果を得た。

1. はじめに

近年、繊維産業のみならずあらゆる分野で、天然繊維の機能が見直され、繊維市場のトレンドは合成繊維から天然繊維にシフトしている。川下製造業者もこのトレンドに沿った商品企画を望んでいるが、天然繊維ならではの取り扱いの難しさに悩んでいる。

シルク素材はマクロフィブリル構造という形態から成り、このマクロフィブリルは、水を含んだ状態で互いに結合している力が弱くなるため、家庭用洗濯機による洗濯などの物理的な力が加わると簡単に離れてしまう。この現象をフィブリル化現象と言い、繊維の裂けや毛羽立ちなど多くの問題が発生する原因となっている^{1), 2)}。

特にシルクの有効性については、インナーや寝装寝具業界などの日用品分野から注目されており、その事業化の試みも行われてきたが、シルクの最大の欠点である家庭用洗濯機で洗濯出来ないことが大きな壁となって立ちはだかってきた。そのため、現状での開発された加工技術(図 1)では性能も低くドライクリーニングに出さなければならず、汗汚れが生地に残りやがてシミになることから、日常着としてのシルクの

使用は難しい。

しかし、この欠点を解決することができれば、消費者のニーズを満たすことが出来ると共に、シルク製造業者も需要の拡大を通して再生、活性化することができる。今年度は以下を目標とし検討を行った。

① フィブリル化防止加工条件の確立

現状ではフィブリル化防止加工を行うには、フィブリル化防止加工剤の他に加工助剤を多く使用する。この加工助剤の加工剤費用に対する割合は、約 25%であり、加工する生地の 5 倍量の助剤を使用する。これをできる限り抑えることを目指し、通常の半分以下の 2.5 倍以下に抑える(現状費用の 1/2 以下に抑える)ことを目標とする。

② フィブリル化防止性能の効果

フィブリル化防止加工により、繊維内部に架橋反応が起こり、繊維内部構造の固定から収縮

湿潤摩擦後の拡大観察

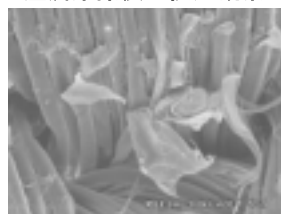


図 1 従来のフィブリル化防止加工法

率の抑制効果が出てくると考える。従来 15%程度ある縮緬の収縮率を綿や合成繊維と同程度である 5%以内に抑えることを目標とする。

2. 実験方法

この技術を開発するにあたり、以前から使用していた加工剤を用い、加工剤の特性について評価を行った。

今までに行ってきたフィブリル化防止加工条件を基に、pH、加工剤、助剤の種類について、加工状態の評価を行った。

2. 1 pH による検討

今回実験で使用する素材は、長浜の産地で生産される浜ちりめんの一般的な一越縮緬素材を用い、加工に使用する薬剤を減らす方策について pH の検討を行った。

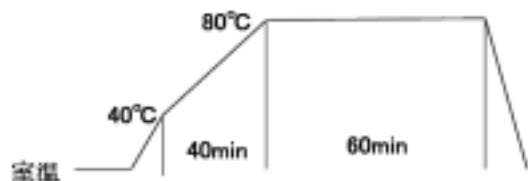
2. 1. 1 フィブリル化防止加工方法

今までの加工法では pH を通常アルカリに炭酸ナトリウムを用い調整しているが、塩酸または炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムを用い加工液を調整しフィブリル化防止加工を行った。

下記の条件で加工を行った。

浴比		1 : 50
均染剤	ミレラン QJ	6g/l
消泡剤	デホーム SP-LC	1%owf
加工剤	HS-50	5%owf
芒硝（硫酸ナトリウム）		50g/l

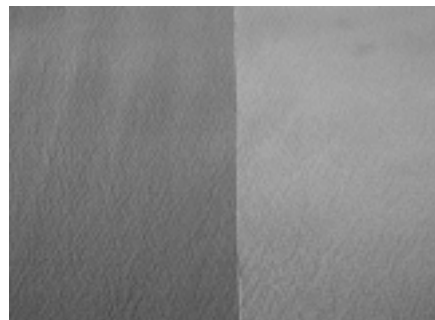
塩酸、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムで各 pH に調整（pH4～11.9）。



2. 1. 2 評価方法

フィブリル化防止加工の程度を確認するために、染色による色差で効果の確認を行った。

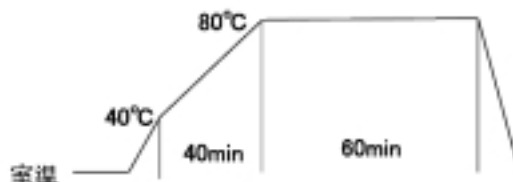
フィブリル化防止加工が出来ていれば、染料の入る染着座席に加工剤が入るため、フィブリル化防止加工後は染着座席が少なくなり、染色すると、図2のように淡色に染色される。このことを利用し、この色差をミノルタ（株）分光測色計 CM-3500D で測色し、明度（L*）を指標としフィブリル化防止加工程度の評価に用いた。



未加工 フィブリル化防止加工
図2 染色によるフィブリル防止加工の評価

また、評価用染色方法は下記の条件で行った。

浴比		1 : 50
浸透剤	非イオン活性剤	1%owf
染料		5%owf
芒硝（硫酸ナトリウム）		50g/l
炭酸ナトリウム		2g/l

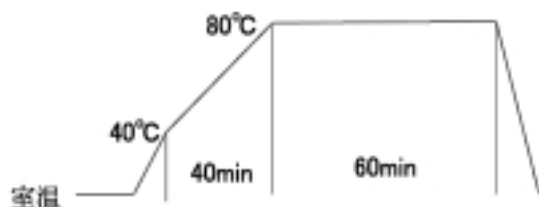


2. 2 芒硝濃度による効果の検討

一般的な染色加工では、中性塩の濃度が加工度合いを左右することから、下記の条件で芒硝濃度を変え加工効果について評価を行った。

2. 2. 1 加工条件

浴比		1 : 50
均染剤	ミレラン QJ	6g/l
消泡剤	デホーム SP-LC	1%owf
加工剤	HS-50	5%owf
炭酸ナトリウム		2g/l
芒硝		0、6.25、12.5、25g/l



2. 2. 2 評価方法

2. 1. 2と同じ評価を行った。

2. 3 塩の種類による効果

芒硝を他の塩で対応できないか検討した。

2. 3. 1 加工条件

芒硝、塩化ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウムを等モル濃度の各種塩水溶液を用い、2. 1. 2の加工条件で炭酸ナトリウムを2g/lでフィブリル防止加工を行った。

2. 3. 2 評価方法

2. 1. 2と同じ評価を行った。

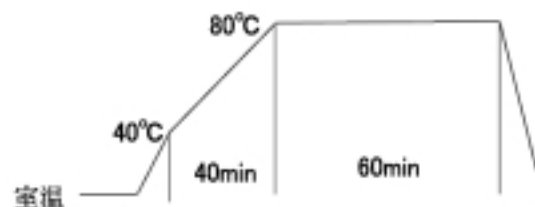
2. 4 緊張加工による防縮効果の検討

絹織物の中で、強撚糸を使用した縮緬は、水の作用で大きく収縮する。大きいもので20～30%程度縮むものもある。今回使用している縮緬も12%程度収縮する。これをフィブリル化防止加工のセット効果を利用し、防縮効果について検討を行った。

2. 4. 1 加工条件

緊張状態にするためのステンレスホルダーで固定する、もしくは固定しない状態で下記の条件にて加工を行う。

浴比		1 : 50
均染剤	ミレラン QJ	6g/l
消泡剤	デホーム SP-LC	1%owf
加工剤	HS-50	5%owf
炭酸ナトリウム		2g/l
芒硝 (硫酸ナトリウム)		50g/l



2. 4. 2 評価方法

フィブリル化防止加工を行う前に10cm間隔の印をつけた試料を2. 4. 1の条件で加工し、JIS L0844 A-2法により洗濯試験を行った後、印の間隔を測長し収縮率を求めた。

3. 結果および考察

3. 1 pHによる効果

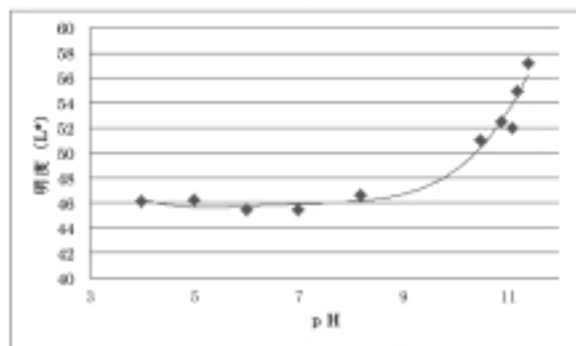


図3 pHの違いによる加工程度の評価(染色)

図3のとおりで、アルカリ側ではpHが上がれば明度も上がった。明度が上がることはフィブリル化防止加工により染色の染着座席が奪われ染着量が減ったことを意味し、フィブリル化防止加工が行われていることと考える。逆に、酸性側では低い値でほぼ一定の値を示し、フィブリル化防止加工が出来ていないと考える。

3. 2 芒硝濃度による効果

結果は図4のとおり、芒硝量が多いほど加工効果は高いと考えられる。

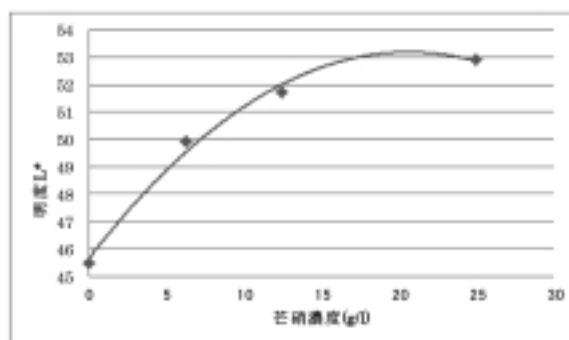
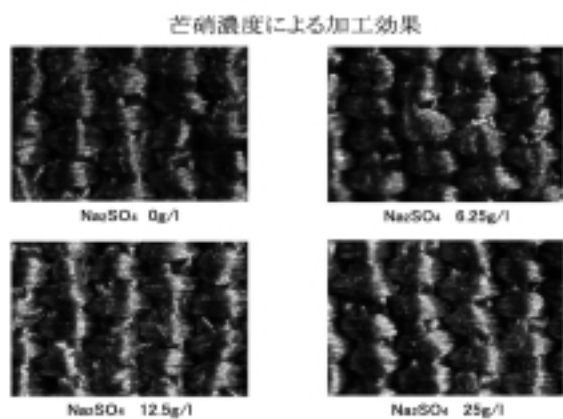


図4 芒硝濃度による加工評価(染色)



摩擦堅牢度試験機による500回摩擦試験
図5 芒硝濃度による加工評価(摩擦)

実際どの程度の量まで摩擦に絶えられるか、摩擦堅牢度試験機（学振形Ⅱ）を用い湿潤状態で500回摩擦し評価を行ったところ、図5の写真のとおりで、芒硝濃度が高い程摩擦に耐えた。

3. 3 芒硝濃度による効果

結果は、図6、図7に示すとおり、染色評価、摩擦評価ともいずれも同じレベルであった。

更にフィブリル化防止効果がほぼ同じレベルであると考え、各種塩の対費用効果について比較を行った。

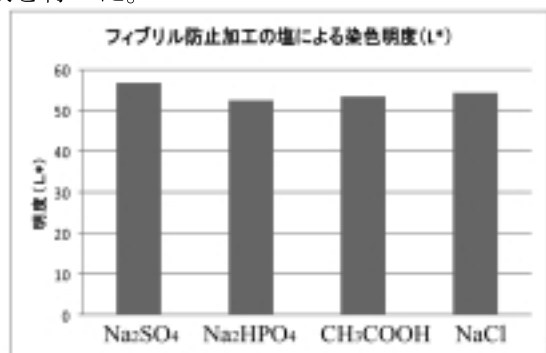
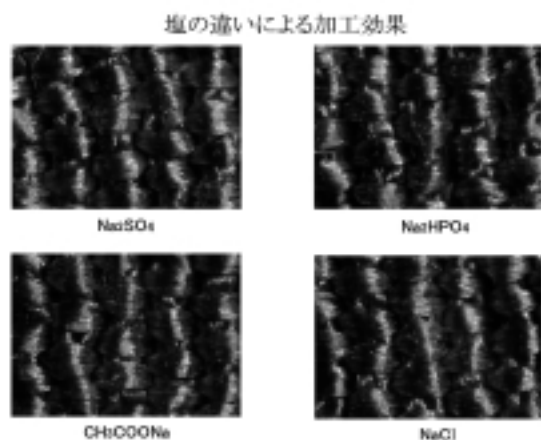


図6 各種塩による加工評価(染色)



摩擦堅牢度試験機による500回摩擦試験
図7 各種塩による加工評価(摩擦)

結果は、表1に示すとおり、塩化ナトリウムが芒硝と比較して1/3の費用で同等の効果が得られることが分かった。

表1 各種塩による単位コスト

	分子量	価格(/kg)	単価(円/モル)
芒硝(硫酸ナトリウム)	142.04	70	10
塩化ナトリウム	58.44	50	3
酢酸ナトリウム	82.03	200	16
リン酸水素ナトリウム	141.96	500	71

3. 4 緊張加工による防縮効果

フィブリル化防止加工を行う時に、縮まないように生地を加工ホルダーに固定した状態と、固定しない状態で、フィブリル化防止加工剤の濃度を変化させ、防縮効果を調べた。

結果は図8のとおり、緊張状態で加工を行うことと、フィブリル防止加工剤の濃度が上がることで、防縮効果を得ることが出来た。今回は針金によるホルダーを使用したため、たわみ等で効果が出にくかったかと思われるが、ホルダーの改良により効果が改善されると考える。

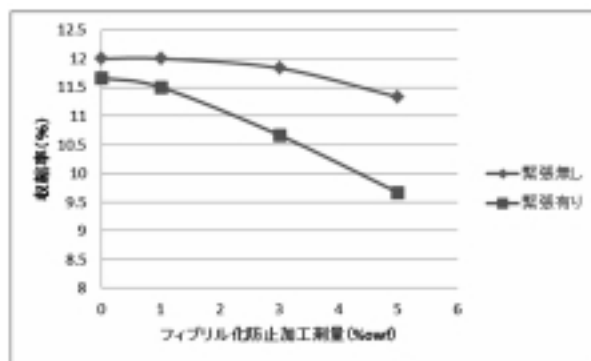


図8 緊張加工による防縮効果

4. まとめ

シルク製品のフィブリル化防止加工について、一般実験での洗濯などを可能にすることを目的に pH、芒硝濃度、塩の種類による効果を染色加工での明度により比較検討した。

以上の実験から

- ・酸性領域での加工はフィブリル化防止効果が無く pH10 以上で効果が高まる。
- ・フィブリル化防止加工の助剤塩は、芒硝から塩化ナトリウムに替えることで塩にかかる費用

を当初の半分以下にすることが可能である。

・フィブリル化防止加工は、緊張状態の加工を行うことで、5%owf 濃度の加工剤にて約 20%防縮効果を付与することが可能である。

という結果が得られた。

今回は目標をクリアすることが出来なかったが、加工ホルダーを改良することで、収縮率目標値の 5%をクリア出来ると考える。

付記

本研究の測色には財団法人 JKA 補助（競輪 14-121）である分光測色計を、収縮率測定には財団法人 JKA 補助（競輪 23-40）であるラウンダーメータを活用して実施しました。

文献

1) シルクサイエンス研究会編. シルクの科学 第 2 版. 朝倉書店, 1996.10.10

2) 繊維学会. 図説繊維の形態 第 4 版, 朝倉書店 1989.3.1

ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価（第2-1報）

ーヨシ糸と絹糸の染色差を活かした素材開発ー

繊維・高分子担当 山田 恵

地域資源であるヨシ糸の活用方法として、ヨシ糸の染色特性に注目し、滋賀県で用いられている絹繊維と組み合わせて撚糸および試織を行った。撚糸方法などの織物設計と染色および表面のしぼ形状への効果の関係を検討した結果、ヨシ糸と絹糸を撚糸することで、異繊維による染色差を活かした空状の織物やしぼ形状に変化のある素材を試作することができた。

1. はじめに

当センターでは、地域資源であるヨシ糸と滋賀県の地場産業である織物技術を用いて、滋賀県ならではの物作りを行っている^{1), 2)}。その中で、昨年度はヨシ糸と他の素材（絹）の組み合わせによる染色差を利用し、浸染でも濃淡の変化がある生地を提案した²⁾。一方、滋賀県長浜市の地場産業である浜ちりめんは、絹織物の高級和服地として知られているが、無地が主流の白生地であり、ジャカード織機等を利用した模様柄がなく、織機の制限があるなかで変化のある織物づくりが求められている。

そこで、本研究では、ヨシ糸の活用方法として、ヨシ糸の染色特性に注目し、滋賀県で用いられている絹繊維と組み合わせて撚糸を行うことで、染色効果を活かしたより付加価値の高い新しい素材作りを行いたいと考えた。撚糸方法などの織物設計と染色および表面のしぼ形状への効果の関係を検討し、2種類の繊維を使用した素材作りの効果的な利用方法を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

2. 1 試料

たて糸に、ヨシ糸と絹糸の撚糸を使用した場

合と、よこ糸にヨシ糸と絹糸の撚糸を使用した場合について、撚り数や糸構成を変化させた生地を試織し、染色と表面のしぼ形状への効果を検討した。

表1に、たて糸に、ヨシ糸と絹糸の撚糸を使用した場合の設計概要を示す。これは、帯地を想定し、よこ糸は、ヨシ糸とした。比較のために、たて糸、よこ糸ともにヨシ糸を使用したものと絹糸を使用したものも試織した。

また、表2に、よこ糸にヨシ糸と絹糸の撚糸を使用した場合の設計概要を示す。これは、着尺地を想定し、たて糸は、一般的なちりめんを用いられる生糸 27D//4 本とした。B に使用した生糸は、ちりめんのよこ糸の構成糸として用い

表1 たて糸撚糸使用の設計概要

撚糸×ヨシ糸の糸構成			
たて糸	上撚り		下撚り
	撚糸1	200T/ｍ・S	芯 352T/ｍ・Z・・・1/44.4×3本(ヨシ糸) 撚 51T/ｍ・Z・・・27D×4本(生糸)
	撚糸2	288T/ｍ・S	
	撚糸3	500T/ｍ・S	
よこ糸	1/16.7(ヨシ糸)		
・箆密度:25羽/3.78cm ・密度:たて14.6本/cm, よこ11.1本/cm			
ヨシ糸×ヨシ糸の糸構成			
たて糸	1/16.7(ヨシ糸)		
よこ糸	1/16.7(ヨシ糸)		
・箆密度:25羽/3.78cm ・密度:たて14.6本/cm, よこ11.1本/cm			
絹糸×絹糸の糸構成			
たて糸	42D//5本(生糸)		
よこ糸	460T/ｍ・Z	493T/ｍ・S・・・42D×4本(生糸)	
		〃	〃
・箆密度:25羽/3.78cm ・密度:たて15.1本/cm, よこ16.9本/cm			

表2 よこ糸燃糸使用の設計概要

			糸構成	
			上燃り	下燃り
たて糸			27D//4本(生糸)	
よこ糸	A	1	100T/m・S	600T/m・Z・・・1/33.1(ヨシ糸) 42D×2片(生糸)
		2	300T/m・S	
		3	500T/m・S	
	B	1	100T/m・S	600T/m・Z・・・1/33.1(ヨシ糸) 2600T/m・Z・・・27D×7本(生糸)
		2	300T/m・S	
		3	500T/m・S	
		4	700T/m・S	
	C		350T/m・S	2300T/m・Z(29.0%)・・・27D×7本(生糸) 1030T/m・Z  1820T/m・S(12.5%)・・・27D×3本(生糸) ・・・42D×1本(生糸)
	D		Cの逆	Cの逆

a.単丁の場合			b.3丁の場合		
サンプル名	よこ糸配列	打ち込み (本/3.78cm)	サンプル名	よこ糸配列	打ち込み (本/3.78cm)
A1-a	A	75	A1-b	CADA	75
A2-a			A2-b		
A3-a			A3-b		
B1-a	B	70	B1-b	CBDB	70
B2-a			B2-b		
B3-a			B3-b		
B4-a			B4-b		

・箆密度：100羽/3.78cm(2本入)

られている水燃りの強燃糸である。C、D は、一般的な変わりちりめんで用いられているよこ糸であり、一越おきにヨシ糸と絹糸の燃糸を使用した場合(サンプル名 -b)の変化についても検討することとした。

また、ヨシ糸は市販品で、ヨシ繊維(20%)と麻繊維(マニラ麻 80%)を混合して製紙を行い、細くカットし、燃りをかけて糸にしたもの(ペーパーヤーン：紙糸)である。

製織後、主な染料として酸性染料(Acid Violet FBL)を用いた浸染を行った。

【染色条件 染料：Acid Violet FBL ,Polar Red RLS, Irgalan Black BGL、染色助剤：モノゲン、染色温度：85℃、染色時間 40 分】

2. 2 色差の測定

染色効果を検討するために、分光測色計 CM-3500d(ミノルタ株式会社)を用い、SCE(正反射光除去)で、明度 L*、色相と彩度を示す色度 a*、b*を測定した。a*、b*は色の方向を示し

ており、a*は赤方向、-a*は緑方向、b*は黄方向、-b*は青方向を示す。

2. 3 表面特性の測定

表面のしぼ形状への効果を検討するために、風合い試験機 KES-FB システム(カトーテック株式会社)を用いて、表面特性(MIU、MMD、SMD)を測定した。MIU は平均摩擦係数(無次元)で、この値が小さいほど、すべりやすいことを示す。MMD は摩擦係数の変動(無次元)で、値が小さいほどなめらかであることを示す。また、SMD は表面の凹凸の変動(μm)で、この値が小さいほど平滑であることを示す。

3. 結果および考察

3. 1 たて糸に燃糸を使用した場合

3. 1. 1 試織結果

図1に使用した糸、図2に試織生地の写真を示す。酸性染料では、セルロース系繊維であるヨシ糸は淡色、タンパク系繊維である絹糸は濃

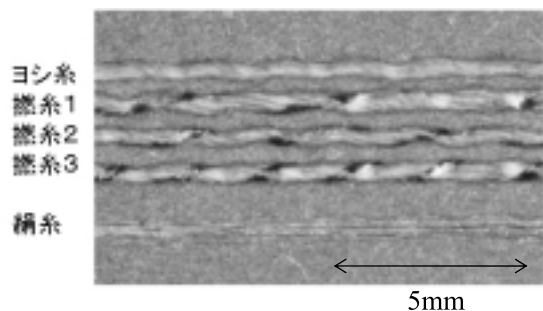


図1 たて糸撚糸使用糸

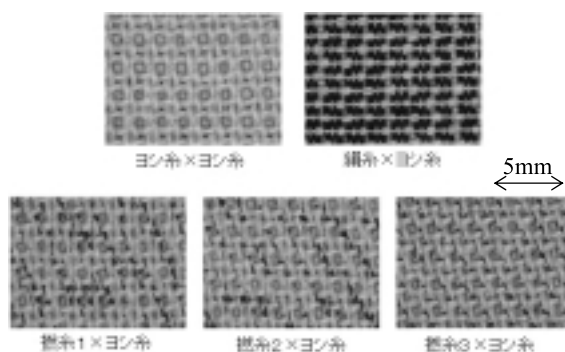


図2 たて糸撚糸試織結果

色に染まり、染め分けできることが確認できた。
また、撚糸を用いることにより、浸染でも、歪状柄を表現することができた。

3. 1. 2 染色効果

図3に測色結果を示す。ヨシ糸と絹糸の色差は $\Delta a^* = 6.36$ 、 $\Delta b^* = 6.90$ 、 $\Delta L^* = 13.33$ であり、濃淡の染め分けが明確にできた。撚糸を使用した場合は、ヨシ糸 100%、絹糸 100%のサンプル

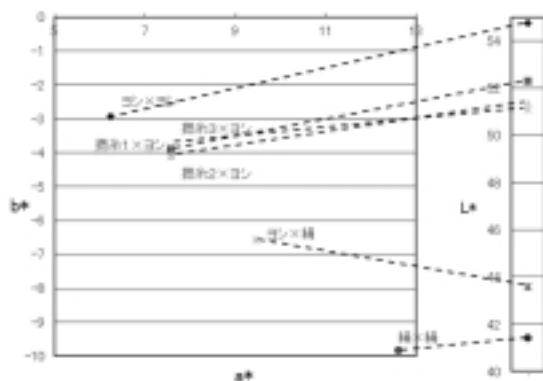


図3 たて糸撚糸使用時の明度と色度

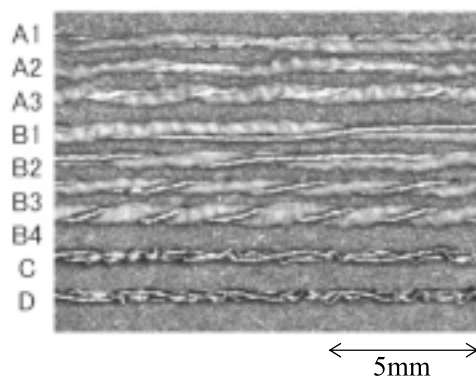


図4 よこ糸撚糸使用糸

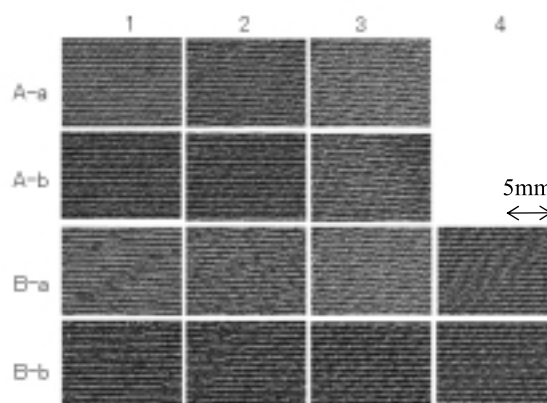


図5 よこ糸撚糸試織結果

の間の色度と明度になり、撚糸間には大きな差はみられなかった。これは、測色面積全体で平均化されているためと思われる。しかし、目視では、撚糸1と2では、歪状柄が効果的に表れていたが、撚り数を増やした撚糸3では、撚り角度が大きいため表面に現れる絹糸量が少なく、歪状が小さく目立たないという違いがみられた。これを、式1³⁾を用いて撚り係数で表すと、撚糸1、2（撚り数200～288T/m）の撚り係数22～32では、効果的な撚糸の染色効果が得られるが、撚糸3(500T/m)の撚り係数56では、撚糸による染色効果は下がることが分かった。

$$t = \beta \sqrt{N} \quad \dots\dots \text{式 } 1^3)$$

t:撚り数, β : 撚り係数（撚り角度）, N: 綿番手

よこ糸の織度との関係もあるが、撚り係数(撚

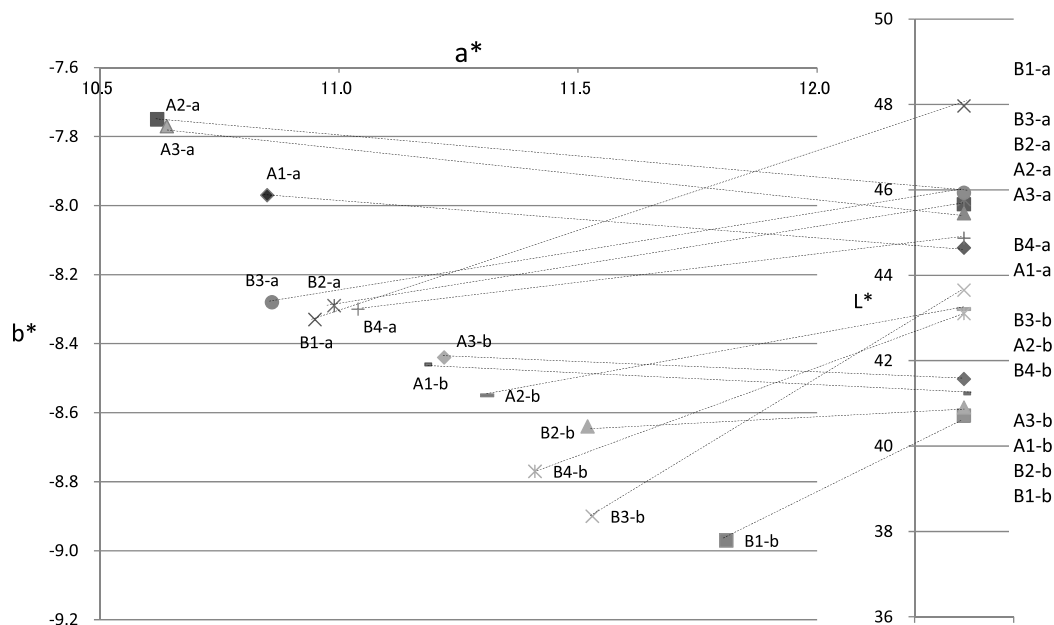


図6 よこ糸燃糸使用時の明度と色度

り角度)を考慮した燃糸設計が必要であることが明らかになった。

検討した結果を表3に示す。試織生地は、よこ方向よりもたて方向の最大密度に対する実測密

3. 2 よこ糸に燃糸を使用した場合

3. 2. 1 試織結果

図4に使用した糸、図5に試織生地の写真を示す。全体的な色の効果はあまりみられなかったものの、表面のしぼ形状に特徴のある試作生地ができた。

3. 2. 2 染色効果

図6に測色結果を示す。絹糸の使用量が増えるに従い、 a^* は大きく赤みが増え、 b^* は小さく青みが増え、 L^* は小さく明度が低くなり、濃色となる傾向が確認できた。しかし、試料間の最大差でも、 $\angle L^* = 7.25$ 、 $\angle a^* = 1.19$ 、 $\angle b^* = 1.22$ であり、染色効果はあまりみられなかった。この理由として、密度とカバーファクターについて

表3 密度とカバーファクター

		平面的に糸が配列できる最大密度 (本/cm)	密度 (実測値) (本/cm)	実測密度/ 最大密度 (%)	カバーファクター	
						たて/よこ
A1-a	たて	94.3	53.4	56.6	19.31	1.32
	よこ	49.8	21.4	43.0	14.59	
A2-a	たて	94.3	53.4	56.6	19.31	1.28
	よこ	50.0	22.1	44.2	15.07	
A3-a	たて	94.3	53.4	56.6	19.31	1.27
	よこ	50.2	22.3	44.4	15.16	
A1-b	たて	94.3	54.0	57.3	19.53	1.29
	よこ	50.2	22.2	44.2	15.10	
A2-b	たて	94.3	54.5	57.8	19.71	1.31
	よこ	50.2	22.2	44.2	15.07	
A3-b	たて	94.3	54.5	57.8	19.71	1.31
	よこ	50.3	22.2	44.1	15.04	
B1-a	たて	94.3	55.0	58.3	19.89	1.21
	よこ	42.4	20.4	48.1	16.41	
B2-a	たて	94.3	55.0	58.3	19.89	1.22
	よこ	42.9	20.6	48.0	16.37	
B3-a	たて	94.3	55.0	58.3	19.89	1.22
	よこ	43.3	20.6	47.6	16.24	
B4-a	たて	94.3	55.0	58.3	19.89	1.22
	よこ	43.2	20.6	47.7	16.25	
B1-b	たて	94.3	56.1	59.5	20.29	1.38
	よこ	45.9	19.8	43.1	14.71	
B2-b	たて	94.3	55.0	58.3	19.89	1.35
	よこ	46.2	20.0	43.3	14.75	
B3-b	たて	94.3	55.0	58.3	19.89	1.35
	よこ	46.5	20.1	43.2	14.75	
B4-b	たて	94.3	55.0	58.3	19.89	1.36
	よこ	46.4	19.9	42.9	14.62	

※カバーファクター $K = 0.03784 \sqrt{D \cdot n}$ ……式 2⁴⁾

D: 見掛け織度 (d), n: 密度 (本/cm)

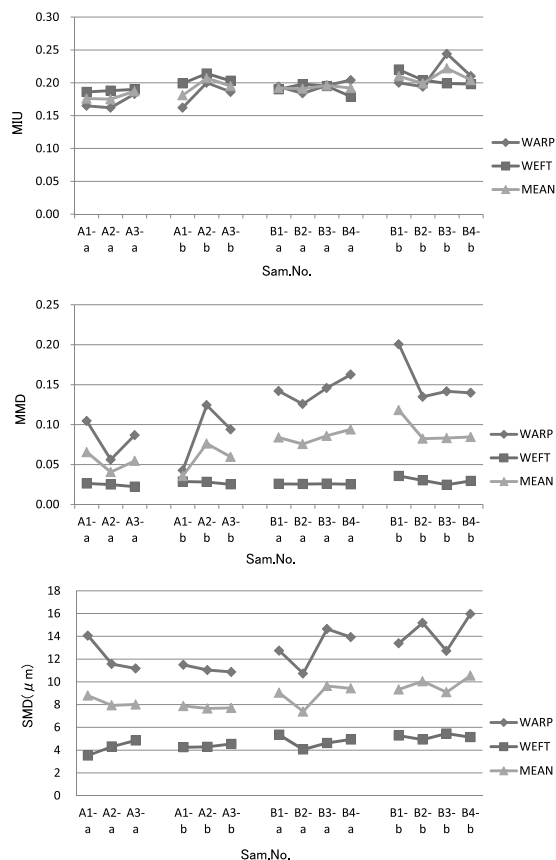


図7 表面特性結果

度の割合が大きく、たて方向のカバーファクターも大きいため、たて糸が表面を覆う影響が大きく、よこ糸の効果的な異色効果が得られなかったと思われる。

今回のように、たて密度が大きい時によこ糸に撚糸を用いる場合には、カバーファクターを考慮した織物設計が必要であることが分かった。

3. 2. 3 表面のしぼ形状への効果

図7に、表面特性の測定結果を示す。ここで、WARPは布のたて方向、WEFTは布のよこ方向、MEANはWARPとWEFTの平均の測定値を示している。上撚り数が増えるに従い、比例的に表面特性が変化したのは、A1-a～A3-aのMIU(WEFT)、MMD(WEFT)、SMD(WARP)、SMD(WEFT)、A1-b～A3-bのMMD(WEFT)、SMD(WARP)、SMD(WEFT)、B1-b～B4-bのMIU(WEFT)であり、よこ糸Aの場合のよこ方

向に上撚り数の効果が表れやすい結果となった。よこ糸Aを単丁で用いた場合(サンプルA-a)、上撚り数が増えるほどよこ糸の生糸部分の凹凸が増えることにより、たて方向の表面粗さが小さく、よこ方向の表面粗さが大きくなり、よこ方向の摩擦係数の変動が小さく、滑らかになる傾向がみられた。よこ糸Bを用いた場合は上撚り数と表面特性の間に比例関係はほとんどみられなかったことから、上撚り数の影響だけではなく、下撚り(水撚り)とのバランスにより表面のしぼ形状が変わると推察される。

また、よこ糸Aの場合、ヨシ糸が生糸に比べて太いため、壁糸形状となり、強撚を行わなくてもしぼ形状を出すことができた。その他、A1-a、B1-aのように上撚り数が少ないと、並び糸が発生し東雲風のしぼ形状が得られた。

ヨシ糸と絹糸を組み合わせることで、表面のしぼ形状に変化を出すことができた。

3. 2. 4 染色効果と表面のしぼ形状効果

表4に、測色値と表面特性値について相関分析を行った結果を示す。L*と表面特性との相関は低かったが、a*、b*値とMIU、MMDとは0.7以上の相関関係がみられた。図8に、a*およびb*とMIU(MEAN)との関係を示す。赤みや青みが少ないほど滑らかとなり、撚り数や糸構成を変化させることにより、色効果と表面のしぼ形状変化の効果を同時に得ることができるといえる。

表4 測色値と表面特性値の相関係数

		L*	a*	b*
MIU	WARP	-0.07	0.58	-0.69
	WEFT	-0.67	0.75	-0.69
	MEAN	-0.33	0.78	-0.84
MMD	WARP	-0.03	0.56	-0.60
	WEFT	-0.66	0.77	-0.68
	MEAN	-0.08	0.60	-0.63
SMD	WARP	-0.11	0.30	-0.33
	WEFT	-0.06	0.48	-0.55
	MEAN	-0.11	0.40	-0.44

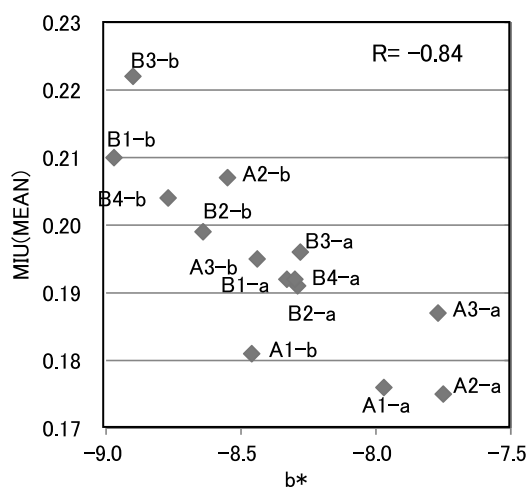
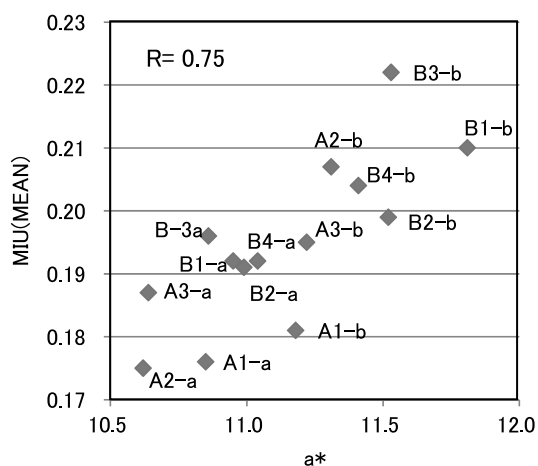


図 8 摩擦係数と色度の関係

また、試織生地の表面の凸部分の絹糸が濃色、芯糸部分のヨシ糸が淡色であることにより、表面の凹凸感に細やかな特徴を出すことができた。

異繊維による撚糸を用いることにより、染色効果としぼ形状変化の効果を合わせた、より複雑な表面効果を得ることができる可能性を示すことができた。

4. まとめ

ヨシ糸と絹糸を撚糸することで、異繊維によ



図 9 試作例（異繊維撚糸を利用した帯地）

る染色差を活かした空状の織物やしぼ形状に変化のある生地を試作することができた。今後、さらに効果的に使用するためには、撚り係数やカバーファクターを考慮した設計が重要であるといえる。

ヨシ糸と絹糸による撚糸を利用した試作帯地は、2011 浜ちりめん白生地求評会〔H23 年 10 月 13～14 日（京都市）〕、全国繊維技術交流プラザ〔H23 年 10 月 27～28 日（岡山市）〕に展示した。

付記

本研究の測色には財団法人 JKA 補助（競輪 14-121）である分光測色計を活用して実施しました。

文献

- 1)石坂 恵. “ヨシ糸を使った製品開発”. 滋賀県東北部工業技術センター テクノニュース Vol.37, 2009, p.3.
- 2)山田 恵. “ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価ーヨシ入り着物と帯地の試作ー”. 滋賀県東北部工業技術センター 平成 22 年度研究報告書, 2011, p.24-28.
- 3)辻井康子、丹羽雅子. 被服学概論. 朝倉書店, 1987.
- 4)中田英敏. ちりめんの研究. 1997.

ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価（第2-2報）

ー組織を変化させたヨシ糸帯地の性能評価と色系効果についてー

繊維・高分子担当 岡田 倫子

ヨシ糸を用いた新規素材開発を目指して、平織、および綾織の帯地を試作し、織組織を変化させることによる物性の変化から、ヨシ糸の帯地に適した織組織について検討した。その結果、剛直な糸であるヨシ糸は帯地として適当であり、また、綾組織にすることでせん断性が増し、非常に締めやすくなる上、防しわ性も向上することがわかった。

また、無染色、および先染めの2種類のヨシ糸を用いて、色系効果による効果的なデザインについても検討した。

1. はじめに

当センターでは、びわ湖のほとりに生えるヨシの有効利用として、ヨシ繊維を20%含んだペーパーヤーンを用いての新規素材開発を目指している。ペーパーヤーンとは、原料がマニラ麻等の繊維を利用して紙すきと同用の手法で製紙した後、カットー撚りをするることによってヤーン化された糸である。その特徴は、利点としてその構造(撚りによる空洞嵩高)から、

- ・吸汗ー速乾性が非常に有効である
- ・麻本来の性質であるシャリ感がある
- ・比重が軽い

等があげられる。

しかしながら、最大の欠点は、その構成繊維が麻であることと、撚りのために糸が非常に剛直となり、伸びにくく、また、しわになりやすいことがあげられる。

これらのことから、ヨシ糸を使った新規素材

の開発は、ヨシ糸の持つ利点を生かしつつ、欠点とされていた特性が利点となる、もしくは欠点を補う物作りが必要であると考えられる。そこで、我々は、ヨシ糸が太く、剛直であることをふまえ、服地ではなく、着物、または浴衣用のカジュアルな帯地の開発を目指すこととし、織組織を変化させることによる物性の変化から、ヨシ糸の帯地に適した織組織について検討した。

最初に我々は、織組織を変化させたヨシ糸帯地の性能評価を行うにあたり、帯地に求められる機能についても検討を行った。帯には「締める時」「着用時」「脱いだ後」それぞれにおいて求められている機能が異なる。我々は、その中で、帯の「締める時」、および「脱いだ後」に着目し、帯の締めやすさの目安となる「滑りにくいこと」「締まりやすく、緩みにくいこと」「しっかりとしていること」をKESを用いて、

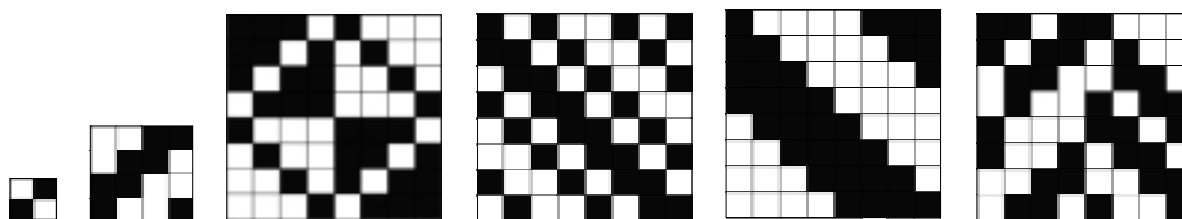


図1 試織に用いた組織

しわや変形の戻りやすさを防しわ性試験によって評価を行ったので報告する。

また、無染色の生成り、および先染めの紺色の2種類のヨシ糸を用いて、織組織を変化させた際の色糸効果についても検討を行ったのでこれもあわせて報告する。

2. 実験

2. 1 試織条件

2. 1. 1 試料

無染色(以下w)、および先染め(以下b)の16.7番(メートル番手)ヨシ糸

2. 1. 2 組織

図1に示す平織、綾織、およびその他の変化組織

2. 1. 3 経、および緯密度

経密度：61本/3.78cm

緯密度：平織 55本/3.78cm

綾織、およびその他の変化組織 61本/3.78cm

2. 1. 4 経糸の配列

w8本+[(w2本+b2本)×4回+(w1本+b1本)×8回+(w2本+b2本)×4回+(w8本+b8本)×2回+(w1本+b1本)×8回+(w16本+b16本)×1回+(w2本+b2本)×4回+(w8本+b8本)×1回+(w1本+b1本)×8回+(w4本+b4本)×2回+(w2本+b2本)×4回]×2回+(w1本+b1本)×8回+(w4本+b4本)×4回+(w2本+b2本)×4回+(w4本+b4本)×4回+w8本

2. 1. 5 緯糸の配列

[(w1本+b1本)×8回+(w2本+b2本)×4回+(w4本+b4本)×2回+(w8本+b8本)×1回]×n回

2. 2 評価方法

2. 2. 1 KES物性の測定

KES-Fシステム(カトーテック(株))を用いて引張、曲げ、せん断、および表面摩擦、表面粗さの測定を行った。

2. 2. 2 防しわ性の測定

JIS L 1059-1 モンサント法により水平折りたたみじわの回復性を、JIS L 1059-2 リンクル法によりしわ回復性の測定を行った。

表1 平織、および綾織帯地のKES測定値、および開差率

	数値大	帯に求められる値	平織	綾織	開差率(%)	一越ちりめん(参考値)
引張特性						
LT	引張がかたい	high	0.885	0.789	11.5	0.883
WT	伸びやすい	low	6.99	7.08	1.3	9.44
RT	回復性がある	low	53.76	52.17	3.0	53.3
曲げ特性						
B	曲げがかたい	high	1.5077	1.4039	7.1	0.4
2HB	回復性がない	high	1.4162	1.4506	2.4	0.278
せん断特性						
G	せん断されにくい	low	8.42	3.93	72.7	0.808
2HG	せん断歪が戻りにくい	high	28.54	10.29	94.0	0.555
2HG5	せん断歪が戻りにくい	high	27.4	16.59	49.1	2.38
表面特性						
MIU	すべりにくい	high	0.145	0.157	7.9	0.23
MMD	ざらざらしている	high	0.0574	0.0424	30.1	0.0368
SMD	凹凸がある	high	11.817	5.413	74.3	5.95

*開差率10未満は差として認めない



図2 平織、および綾織帯地の結び目

3. 結果および考察

3. 1 「締めやすい帯」に対する織組織の効果

帯を締める際に必要な物性を KES を用いて評価するためには、「滑りにくいこと」「締まりやすく、ゆるみにくいこと」、および「しっかりとしていること」が KES 物性値のいずれに当てはまり、かつその値がどのような値を持つべきかを把握しなければならない。それらを検証した結果、帯に求められる値は、引張特性における LT は高く、WT は低く、RT は低いことが求められ、また、曲げ特性においては、B、および 2HB どちらも高いことが、せん断特性においては、G は低いことが、2HG、および 2HG5 は高いことが、表面特性においては、MIU、MMD、SMD すべてが高いことが求められるということがわかった。

表 1 に示す平織、および綾織帯地の KES 測定値を一越ちりめんの値と比較すると、一越ちりめに比べ、ヨシ糸を用いた平織、および綾織帯地は、伸びにくく、曲げ硬いことから、ヨシ糸の欠点とされていた強直で伸びにくいという特性は、それらの高い値が求められる帯地としては利点とな

表 2 平織、および綾織帯地の防しわ性試験結果

測定法	平織	綾織
モンサント法 防しわ率 (%)	27	25
リンクル法 等級 (級)	2	2

っていることがわかる。

次に、平織と綾織の値を比較すると、WT、RT、B、2HB、MIU の値において開差率が 10%未満であった。これは、ヨシ糸が太いため、織物の物性が糸の物性に依存しており、組織による差が出にくいと考えられるため、開差率が 10%以上である特性値のみで比較を行った。その結果、LT、2HG、2HG5、MMD、SMD においては平織が有利であり、G のみが綾織が有利であった。これは、一見すると、平織が綾織よりも帯地に向いているように見える。しかしながら、綾織の LT は低いものの、2HG、2HG5、MMD、および SMD は一越ちりめんと同等、もしくはそれ以上の値であり、平織と比べれば低いものの、帯地としては十分な性能を持っていると評価できる。そこで、我々は、ヨシ糸は、硬くて伸びにくい、すなわち変形しにくい糸であることから、唯一綾織が有利な値をもつ G に着目し、G(せん断されにくさ)が帯を締める際にどのような役割をしているかについて、平織、および綾織の帯地に結び目を作り、比較した。

その結果、図 2 に示すように平織の帯地で作った結び目は結び目が大きく、また結ぶ際も結び硬

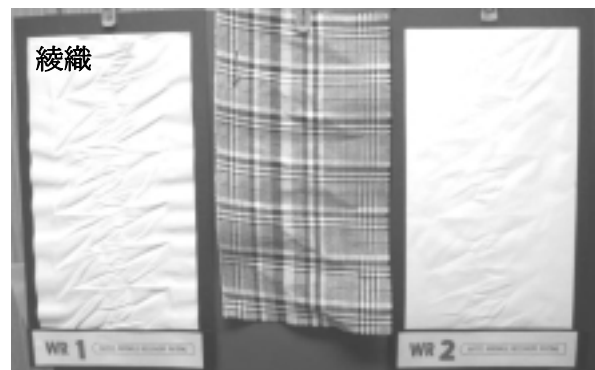
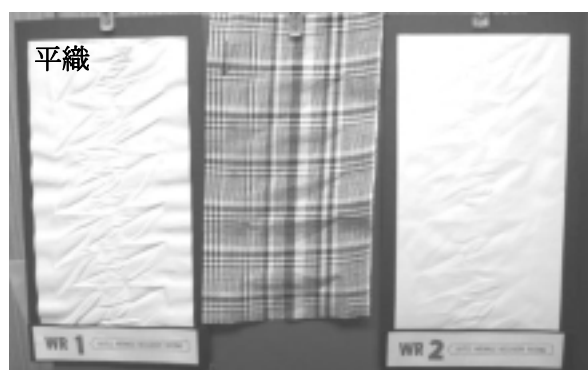


図3 リンクル法により試験した平織、および綾織帯地

く、縮まりも悪かったのに対し、綾織の結び目は縮まりがよく、コンパクトな結び目となった。このことから、Gの値が低い、すなわちせん断されやすいという特性は、帯の結び目の縮まりやすさに関与しており、この値が優れている綾織は、ヨシ糸を用いた場合、平織よりも帯地に適していることがわかった。

3. 2 織組織による防しわ性のちがい

平織、および綾織帯地のしわ回復性を表2に示す。モンサント法、およびリンクル法、どちらの試験法で評価しても、値はほぼ同じであった。しかしながら、リンクル法による試験布をよく観察すると、平織帯地には見られる細かいしわが綾織帯地には見られなかった(図3)。このことから、しわになりやすいというヨシ糸の欠点も、綾織組織を用いることで、改善されることがわかった。

3. 3 色糸効果について

織組織を変化させた際の色糸効果について検討した。色糸効果とは、経糸と緯糸の色糸配列と、織物組織の組み合わせにより、織物に所望の柄をあらわす手法であり、経糸、緯糸の配列を変えることなく、織柄を変えることができるため、帯地として効果的な組織が見つければ、容易にデザイン性に富んだ物作りができると考えられる。その結果、組織の浮沈が細やかな組織は色糸効果が緻密なものとなり、大胆な浮沈の組織を用いること

により、色糸効果が大胆になり、緯糸に対する経糸の浮沈が効果的にあらわれることがわかった。

4. まとめ

ヨシ糸を使った新規素材開発を目的として、帯地に適した織組織について検討した。我々は、帯の「締める時」、および「脱いだ後」に求められる機能を、KES、および防しわ性試験によって評価した。その結果、剛直で伸びにくいことが欠点とされてきたヨシ糸を帯地に適用することはふさわしく、また、せん断されやすさは結び目の縮まりやすさに関与しており、この値の優れている綾織は、平織に比較して帯地に適していることがわかった。また、綾織の帯地は、防しわ性にも優れており、しわになりやすいというヨシ糸の欠点を改善できることがわかった。

また、織組織を変化させた帯地の色糸効果について検討したところ、複雑な組織よりも大胆な組織を用いることで、より効果的な色糸効果が発揮できることがわかった。

今回、以上の研究を行ったが、帯地に求められる機能や性能について、詳細な報告も少ないことから十分な検討が行えず、今後、流通している帯地の性能の把握を行い、さらなる評価方法の確立を図りたい。

感性価値デザインの検討および提案

ー繊維産業感性価値開発支援事業ー

繊維・高分子担当 小谷 麻理

滋賀県の地域産業の魅力は何か。地域産業は価格競争や不安定な経済状況など、常に様々な課題に取り込んでいる。製品開発において従来価値としてきた価格や性能だけではなく、新たな「魅力」を創造、提案しなければならない。滋賀県は地域産業の特色を活かした新たな価値「感性価値」の可能性についてデザイン作成、支援を通し検討した。

1. はじめに

地域産業は、今日まで培ってきた技術と経験、信頼に支えられ発展、継続してきた。しかし、飽和状況の市場に激しい価格競争。質、性能ともに発展した海外製品の流入、さらに近年の不安定な経済状況は、コストの問題だけでなく、企画開発、生産、提案に関わる人材の育成や地域産業全体の活性化、新たな可能性を育むチャレンジの妨げとなっている。

このような状況下において、市場から必要とされる地域産業となるには、地域産業が有している他とは違う強み、特色を認識し、新たな魅力開発、提案に取り組まなければならない。

本来地域産業は、製造開発に込めた思いやこだわりが非常に強い特長を持っている。生活者の感性に働きかけ、感動や共感を得ることによって顕在化する新たな経済価値「感性価値」の創造、提案は、新たな可能性への挑戦として地域産業には大変有効である。今年度はこれらをふまえ、日本や滋賀をイメージさせる「色」「柄」「製品」のデザイン開発、検討を行った。

2. 内容

2. 1 最終製品(ターゲット)を絞り込んだデザイン作成

2. 1. 1 和装用捺染柄を用いたテキスタイルデザインの作成(色替え)

日本には、四季や動植物、身の回りの物事を

柄(デザイン)として「粋」に活用する独特の感性がある。それらの多くは、和装用のテキスタイルデザインにも多く見られる。しかし、現在和装の需要は低迷し、デザインの多くは活用されないままとなっている。今回は、京都の捺染企業の協力により、和柄に見られる日本の感性を残しながら、流行色等の情報を参考に下記、図1の手順で現在の生活空間に提案出来るような色替え検討を行った。また、今までは「茜」や「橙」、「灰鼠」「えんじ」「桃」等のように熟練した作業員のみで通用し、あいまいに表現されていた色の名前をPANTONEで表記し、伝達、保存しやすい色情報に変更した。

その他、単に色を変えるだけではなく、多版(多色)で作成にコストのかかってしまう柄の版数(色数)を減らし、使用しやすい柄に修正した。

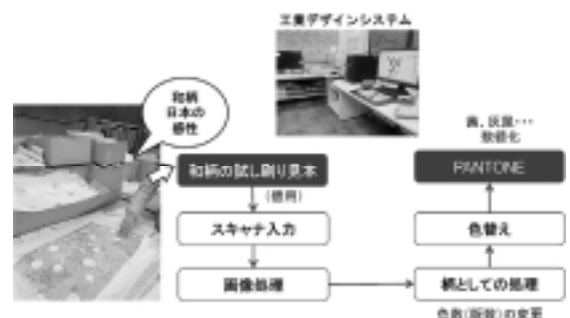


図1 工業デザインシステムを使用した色替えの手順

さらに、図2に示すようにテキスタイルデザ

インの新たな価値として柄中の一部のモチーフの色替えを行い「何か意味のある、何か理由のある、物語を創造させる」事により、柄に興味を持ってもらう、柄を楽しむ価値を提案した。

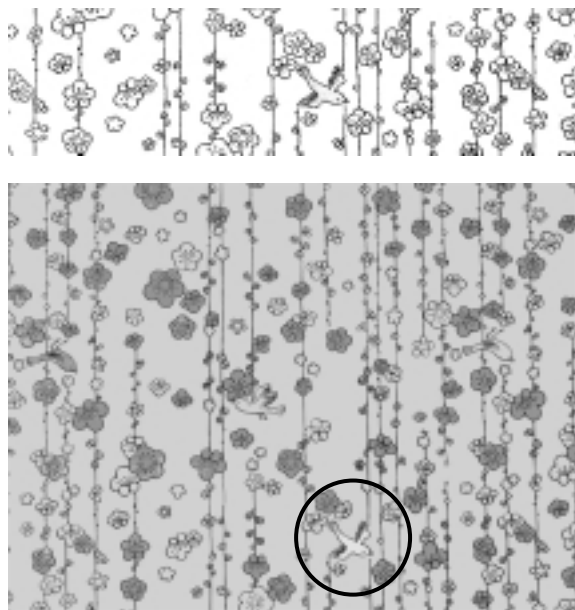


図2 元画像と色替えした柄（○印、部分色替（テーマ：幸せの黄色い小鳥））

色替えを行った柄の中から数点を県内企業に技術移転した。製品の開発、活用のアイデアと併せて指導を行い、現在シリーズ化し、浜ちりめん素材にて製品化し、販売されている。

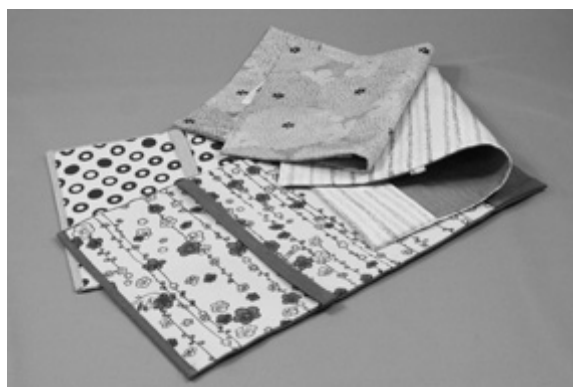


図3 柄を使用した浜ちりめんブックカバー

2. 1. 2 製品とパッケージデザインの作成

製品を提案（販売）する場合、パッケージやラベル、リーフレット類も製品の一部として重要な要素であり流通、売れ行きに大きく影響す

る要素となる。しかし、地域産業が自社オリジナルの製品開発、さらに販売計画を行う場合、製品そのものの開発に固着してしまい、提案、販売に必要なツールが重用視されていない事例が多く見られる。この状況でバイヤー、（消費者）に印象に残せる事はできず、また製造側も市場を想像した製品開発が出来ていない、伝えなければならない事が伝わっていない状況と言える。

一方、地域産業が行う製品開発では、販売促進を行う過程での改良、大きな変更が生じる場合も想定される。そのような初期段階での状況下で小ロットな販売促進ツール類の作成は大きな負担となってしまう。特に小ロットでのオリジナルケース、パッケージ類の発注は1個あたりのコストが割高になる等の困難が生じる。そこで、地域産業が自社で改良提案できる事を想定したパッケージを下記の条件で検討した。

<条件>

- 1) 低コスト、小ロット対応可能
- 2) アピール（目を引く）、ストーリーがある
- 3) 軽量
- 4) ディスプレイした状況が美しい
- 5) オリジナリティーがある → 日本らしさ
- 6) レーザー加工機の活用

検討・1) ブックカバー用パッケージ



図4 ブックカバーとケース、しおり

ブックカバーは平置で展示、販売されている状況が多い。そこで、安価に入手出来る既存のパッケージを利用し、意外性があり、さらに色

柄のバリエーションが引き立つ事により価値が上がる展示、販売が可能なデザインを検討した。生産者からのメッセージや取扱いの注意をアイコン化したしおりを作成した。これらは企業へ技術移転した。

検討・2) 折り紙の技法を活用したパッケージ

折り紙は英語でも **Origami** と表現され、日本を代表する技術の一つと言える。その技法を活用し、さらに一般的な企業や家庭で使用されているプリンターを使用して作成できる事を想定し、A4 サイズ片面印刷で出力可能な事を条件に検討した。またパッケージにはケースとしてだけの役割でなく、製品のコンセプトや生産者からのメッセージを盛り込めるようにした。

今回は“香”のイメージをデザインに取り入れた香袋（かおりぶくろ）用のパッケージを検討した。

<作成手順>

- ① 書籍を参考にサンプルを作成。正方形が基本の折り方を A4 に修正。



図5 折り方の検討

- ② 折り紙を解き、折り目を実測。その数字をもとに工業デザインシステム上で平面図を作成。
- ③ 文章の配置と色の検討。今回は半透明のトレーシングペーパーを使用し、折りたたんだ紙の重なりで表現出来る色の効果を活用。プリンターの機能上印刷出来ない部分をデ

ザインとして取り入れる工夫をしている。



図6 平面図、配色検討の一例

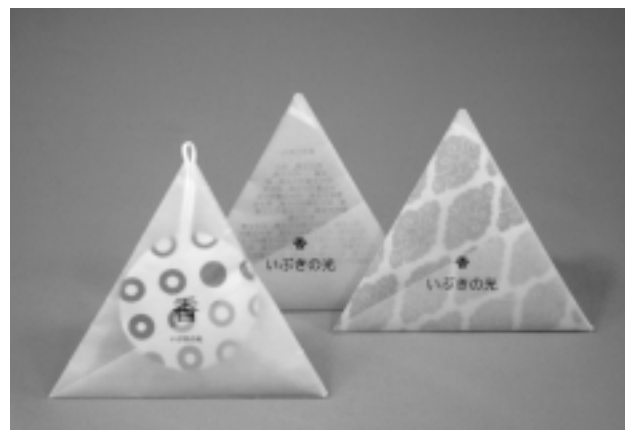
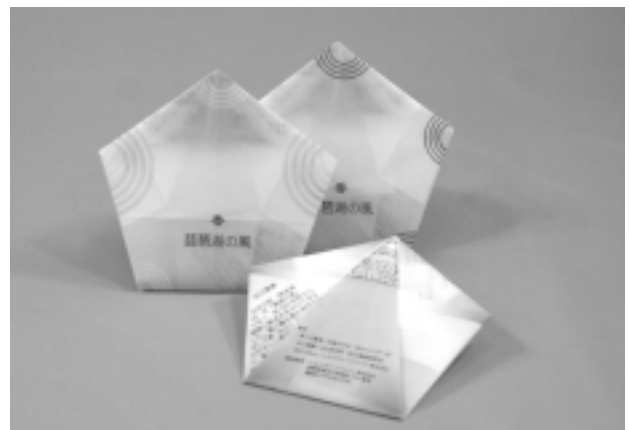


図7 技術移転した試作サンプル

検討・3) 今様ふくさと桐箱の加工

物だけでなく、気持ちを包む道具として使用される袱紗や風呂敷も日本らしい文化である。

使用する素材はそのままに、日本やびわ湖に住む生物や自然をモチーフにした少し今様な柄を加え、袱紗が収められている桐箱にも加工を

施した。桐箱をただ収納するだけの道具とは捉えず、製品との関連性、ストーリーが創造できるようなデザイン開発を行った。従来とは少し異なった箱の意外性、箱を開けて製品を手にした時の意外性で消費者を引きつける。

安価大量製品とは異なった特色を出すために小ロット多品種に対応できる3D加工（特許第4041920号「絹織物表面賦型方法及び絹布」）、とレーザー加工機を使用した。



図8 箱表の柄と中に入れる袱紗の柄検討

レーザー加工機では power、speed、pixel per inch、Image Density 等を様々な組み合わせによるカット、彫り方法の試作テストを行い、特色のある3種類で桐箱の加工を行った。

<カット>素材を切り抜く。ヤニによる汚れを防ぐため、桐箱の両面にマスキングテープを張って加工。



図9 カット（金魚柄）

<彫り・1>

素材を浅く削る。主に power と speed で彫り

の深さ、精密さを調整。レーザー加工機の焦点を少しずらすことで、ヤニ焦げを防ぐ。



図10 彫り・2（レース柄）

<彫り・2>

Image Density でレーザーのヘッドの1インチあたりの往復数を調整する。表面の手触りは削る前と変化はないが、角度、方向によって柄が見え、柄の濃淡の違いを楽しめる。



図11 彫り・2のクローズアップ（点柄）

製造者のメッセージとして素材や生産地名を桐箱の表面に入れた。

2.2 製品開発、提案、販路拡大の為の連携、コーディネート検討

新たなアイデアや展開を創造する作業において、様々な情報や視点、感性が必要になる。いつも同じ人材や知識、価値観を共有する者どうしでは想定内の結果に収まり、新たな展開につながらない。これは、地域産業界においても同じで、情報量や人材の交流が少ない状況下での開発、提案には限界がある。これらの状況を踏まえ、積極的に企業、大学、県内外の専門家の

情報収集を行う他、その情報を必要としている企業の把握、その目標に合わせたコーディネートを行った。



必要に応じ、継続的な支援を行い、バックアップ、人材の育成を行った。支援を行う担当者としてのスキルアップにもなった。

図 12 （事例）マザーブランド検討会

2. 3 産官学によるびわ湖ホール声楽アンサンブル衣装作成提案

（財）びわ湖ホール、声楽アンサンブル女性用衣装の作成を県内の繊維産地、成安造形大学の産学官で取組んでいる。産業と芸術の連携は地域産業が行う提案の場として新たな可能性として、音楽イベントでのファッションショー等様々な方向へ発展し始めている。今年度は麻織物の産地、湖東繊維工業（協）にて麻素材 100% のドレスを作成した。



図 13 企業との色（試織）検討の様子

この事業では単に進行調整や色柄、素材開発の指導を行うだけではなく、産地が積極的に新たな技術に挑戦する誘導役となり支援を行った。川下産業と呼ばれてしまう地域産業が、素地の生産から製品としての完成までのノウハウ、完

成を想定した物作りを学ぶ具体的な取組みとなった。



図 14 完成したドレス（麻素材 100%に箔加工）

3. まとめ

「感性価値」は非常に評価しづらい価値である。研究を通し、その価値の善し悪しを評価する事ではなく、その価値へたどり着くまでの物語や可能性を見極める取組みが、特色ある結果に到達したと考える。これからの地域産業には、強みを見極め、市場を創造、そしてその位地を見つける。製品に関する物語を伝え、発信する力が必要と感じる。しかし、これらは「人」の力が基本であり、感性価値や地域産業の魅力はそこに関わる「人」なのかもしれないと感じた。

謝辞

本事業に協力いただいた、成安造形大学の早川名誉教授、公益財団法人びわ湖ホール、湖東繊維工業協同組合、繊維産地の企業の皆様方に感謝します。

付記

本研究には財団法人 JKA 補助（競輪 23-40）である工業デザインシステムを活用しました。

片手用車椅子の試作開発（第2報）

機械・金属材料担当 酒井 一昭

滋賀県立大学 安田 寿彦

歩行が困難な方への有効な移動手段の一つとして、病院や施設などで利用されている車椅子がある。特に、片麻痺障害などにより片手でしか操作できない人のために片手用車椅子が実用化されている。しかし、屋外では坂道など走行環境が厳しく、片手用車椅子を利用する人の操作力のみでは走行が困難である。このような時、パワーアシストは有効である¹⁾。本研究では、パワーアシスト制御時に必要となる人の操作力が検知できる機構部を試作したので、その出力特性を報告する。

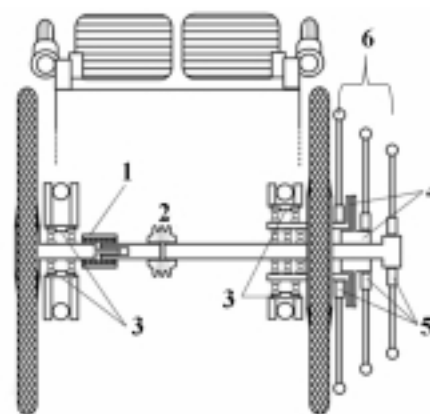
1. はじめに

障害や高齢が原因で、歩行が困難な方は、車椅子を利用することによって、自由に移動できる喜びを得て、豊かな生活を送ることができる。片麻痺障害などによって片手でしか車椅子の操作が行えない方のために、レバー式など各種自走式の片手用車椅子が実用化されている。このような市販の片手用車椅子は、屋内など走行抵抗の少ない平地において短距離を移動する場合に極めて有用な機器であり、各種の施設や家屋内などで活用されている。しかし、屋外では坂道などが存在することにより身体的負荷が増大するため、走行抵抗の少ない機構と屋外での使用を考えたパワーアシスト機能が必要になる。

本研究は、パワーアシスト制御で必要不可欠な人の操作力が検知できる機構部を試作したので、その出力特性を報告する。

2. 主な構成とその特徴

操作力の検出機構を理解する前段階として、試作検知機構を装備する対象とした片手用車椅子の主な構成とその特徴を示す。図1は、我々の研究グループが開発した3本ハンドリム式片手用車椅子^{1),2)}の構造（右手が健手側の場合）である。「直進したい」「右折したい」「左折したい」という操作者の意思を取得できることがこの操作機構の特徴の一つである。



1: ボールスプライン 2: カップリング
3: ベアリングホルダ 4: クラッチ
5: ひずみゲージ 6: ハンドリム

図1 3本ハンドリム式片手用車椅子の構造

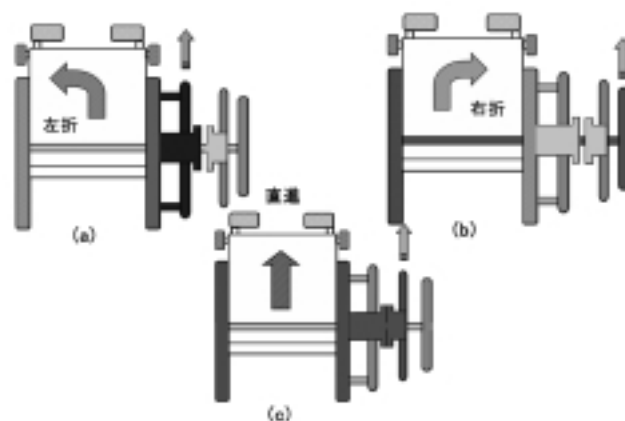


図2 片手用車椅子の操作概要

図 1 から、3 本のハンドリムのすべてに「操作者がハンドリムに加える操作トルク」の検出部を備えていることが分かる。また、左右輪を一体化する機構、3 本のハンドリムに加えられた操作トルク情報をコントローラに送るための中空軸を含む機構がある。この他、良好な走行状態を維持するための機械要素部品が取り付けられている。先ずベアリングホルダ (3) は、車輪のスムーズな回転を確保するため左右両車の回転軸を常に同心となるよう保持している。ここで、両車輪へのトルク伝達効率を向上させる工夫が必要であるが、車椅子は人の重量や走行中の負荷などにより車体に変形するため、左右輪の偏心と軸長の変化に対して柔軟性を考慮しなければならない。そこで、左車輪と右折用ハンドリムの連結軸を 3 分割し、各軸を軸継手によって連結した。この軸継手の一つは、軸の偏心と偏心角を吸収できるカップリング (2) であり、もう一つは軸方向の伸縮を吸収するボールスプライン (1) である。また、左右輪を一体化するクラッチ (4) を設けた。以上によって、全体構造の小型・軽量化を図った。

3. 片手操作の仕組み

右手だけのハンドリム操作によって、直接的かつ容易に、右折、左折、そして直進のすべての操作が実現できるよう 3 本のハンドリムが全て車椅子の片側に設置されている。図 2 から、左折用ハンドリムを回転させれば、右車輪が回転し、車椅子は左折する (図 2(a) 参照)。また、右折用ハンドリムを回転すると、軸で連結された左車輪が回転して車椅子は右折する (図 2(b) 参照)。

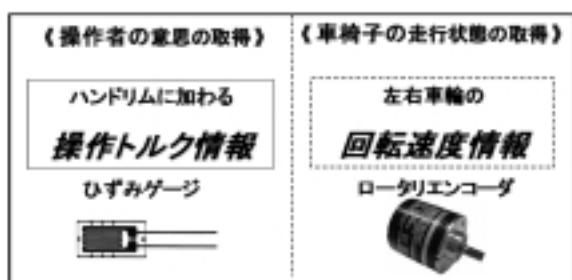


図 3 情報の取得

さらに、中間ハンドリムを回転させるとメカニカルクラッチが働き、左右両輪が連結して直進する (図 2(c) 参照)。このように、左折・右折・直進といった全てがハンドリム操作で可能である^{2), 3)}。

4. 操作トルク検出機構部の試作

アシスト制御では、操作者の意思 (操作トルク情報) と車椅子の走行状態 (回転速度情報) を知る必要がある (図 3 参照)。今回、操作トルク情報を取得できる機構部を試作した。形状寸法は簡易的な強度計算や FEM 解析^{4) ~6)}などを参考に決定し、また加工やハンドリムへの取り付けを考慮して機構部はユニット化した。図 4(a) がその操作トルク検出ユニットであり、これをハンドリムに組み込んだ状態が図 4(b) である。



(a) 操作トルク検出ユニット (b) 検出機構付ハンドリム
1: リム 2: 中間リング 3: 小アーム
4: ボス 5: 検知部 6: 負荷用穴

図 4 操作トルク検出ユニット

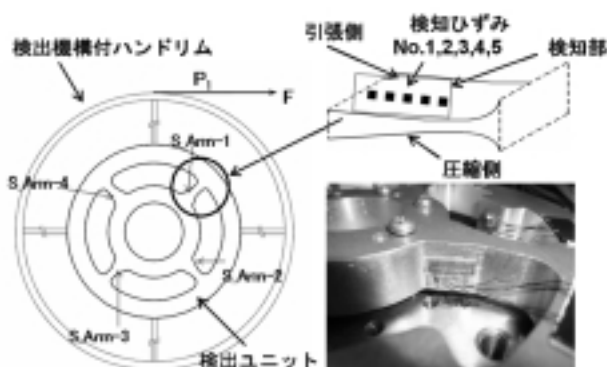


図 5 ひずみゲージの貼付状態

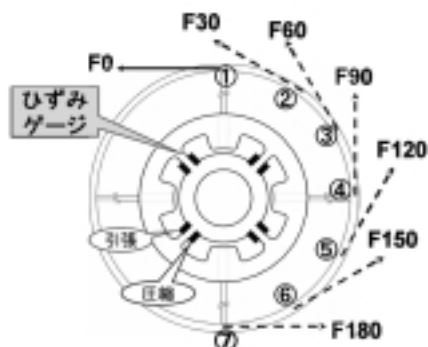


図6 操作力の負荷位置

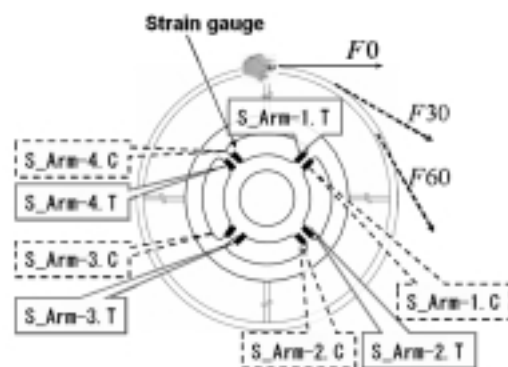
5. 検出機構部の負荷実験

5. 1 検知ひずみ

図5は、試作した検出機構にひずみゲージを貼り付けた状態である。検知部の応力分布を知るため、この検出ユニットの小アーム4本の検知部表裏へゲージ1枚で5点分のひずみ計測ができる1軸5素子の応力集中測定用ひずみゲージ8枚（共和電業製：KFG-1-120-D9-23）を貼り付けた。図6のように、貼り付けたひずみゲージには操作力Fが作用すると、検知アームの片面（表側）の検知部に引張現象を生じて、同検知アームのもう一方の面（裏側）には圧縮現象が生じる。

5. 2 ひずみ計測

検出機構付ハンドリムを実験用テーブルに固定し、図6に示されるハンドリム上部の位置①を基準として、時計回りの方向へ30°おきに7カ所①～⑦（0°～180°）の負荷位置（F0～F180）を設定し、各位置においてハンドリム外周の接線方向へ49[N]毎に荷重を増加させて最大196[N]まで負荷した。この時、それぞれの負荷実験について、各検知アーム両面の各測点におけるひずみを1ゲージ法で静ひずみ測定器（UCAM-70A）によって測定した。測定したひずみの全データ数は1120個である。



引張・・・S_Arm-1.T～S_Arm-4.T

圧縮・・・S_Arm-1.C～S_Arm-4.C

図7 検知ひずみと操作力の相対的な位置関係

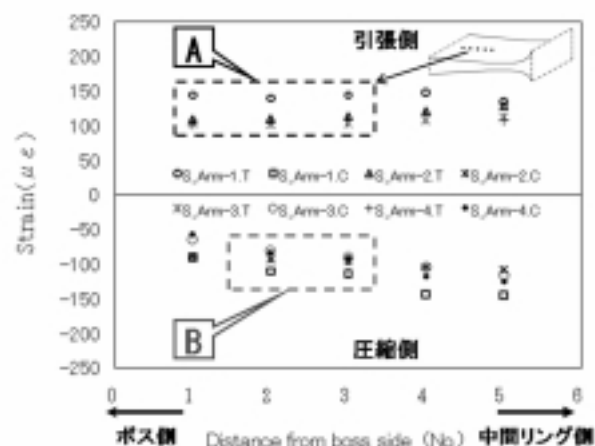
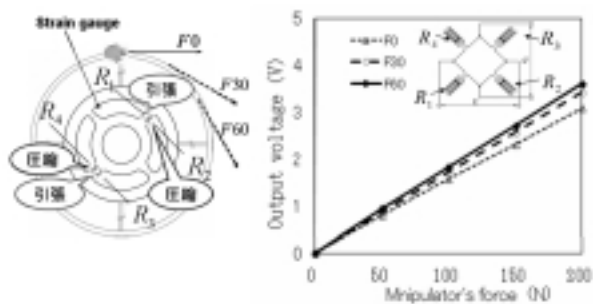


図8 検知ひずみの分布（一例：200N-F30）

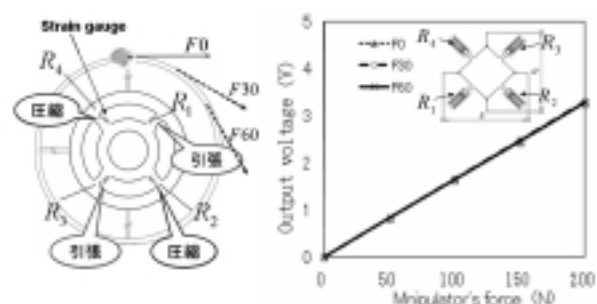
6. 検知ひずみの分布

図7は、図6の負荷位置を検知ひずみとの相対的な位置関係で表現し、データを整理した。また図8は、検知アームの引張側と圧縮側の両検知部における応力分布の一例を示したものである。この図から、引張側のA部破線枠内（測点1～3）と圧縮側のB部破線枠内（測点2～3）におけるひずみ量がほぼ均一であることが分かる。しかし、検知アームによってひずみ量は異なっている。このような検知アームによるひずみのばらつきは、操作力と検知部との相対的な位置関係が異なっていることによると考えられる。



(a) 検知アーム 2 本 (b) 操作力と出力電圧の関係

図 9 検知アーム 2 本による出力電圧



(a) 検知アーム 4 本 (b) 操作力と出力電圧の関係

図 10 検知アーム 4 本による出力電圧
(引張と圧縮のひずみを交互に使用した場合)

7. 検知ひずみの選択による出力電圧の違い

7. 1 検知アーム 2 本の場合

図 9 は、対向した検知アーム 2 本のひずみを使用してブリッジ回路の 4 ゲージ法による出力電圧を調べた結果である。ここで、出力電圧は使用ゲージのゲージファクタ、抵抗値、抵抗変化と検知ひずみとの関係式 (1) と各ひずみゲージを 4 ゲージ法でブリッジ回路に結線した場合の関係式 (2) を利用し、選択した検知ひずみを (3) 式に代入後、増幅したものである^{7) ~11)}。

$$\frac{\Delta R_1}{R_1} = K_s \varepsilon_1, \frac{\Delta R_2}{R_2} = K_s \varepsilon_2, \frac{\Delta R_3}{R_3} = K_s \varepsilon_3, \frac{\Delta R_4}{R_4} = K_s \varepsilon_4 \quad (1)$$

$$e = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta R_1}{R_1} - \frac{\Delta R_2}{R_2} + \frac{\Delta R_3}{R_3} - \frac{\Delta R_4}{R_4} \right) E \quad (2)$$

$$e = \frac{E}{4} K_s (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \quad (3)$$

ただし、

- K_s : ゲージファクタ
- $R_1 \sim R_4 (=120)$: ひずみゲージの抵抗 [Ω]
- $\Delta R_1 \sim \Delta R_4$: ひずみゲージの抵抗変化 [Ω]
- $\varepsilon_1 \sim \varepsilon_4$: ひずみ量 [$\mu\epsilon$]
- E : 印加電圧 [V]
- e : 出力電圧 [mV]

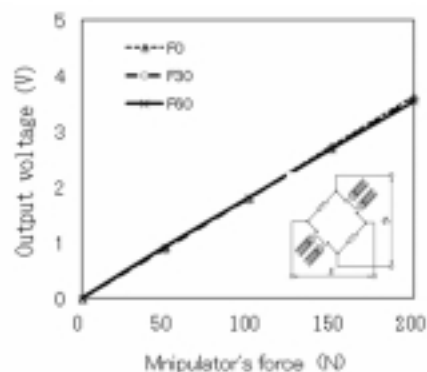


図 11 検知アーム 4 本による出力電圧
(全て引張ひずみだけを使用した場合)

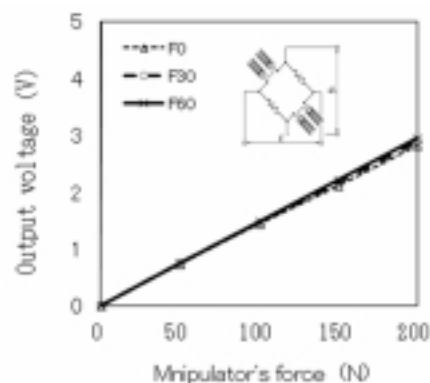


図 12 検知アーム 4 本による出力電圧
(全て圧縮ひずみだけを使用した場合)

図 9 から、操作力の位置が変化すると、同じ大きさの操作力がハンドリムのリム接線方向に負荷されていても、出力電圧が異なることが分かる。

(最大負荷 196[N]時の平均出力電圧値に対するばらつき：約±8%)

7. 2 検知アーム 4 本の場合

図 10 は、全ての検知アームのひずみ量を使用して前項と同様に出力電圧を調べた結果である。この図は、検知アーム順に引張と圧縮のひずみを交互に使用した場合である。操作力の位置が変化しても出力値がほとんどばらつかないことが分かる。(最大負荷 196[N]時の平均出力電圧値に対するばらつき：約±0.5%) また同様に、図 11 の全ての検知アーム 4 本の全て引張ひずみだけを使用した場合のばらつきは約±1%、さらに図 12 の全ての検知アーム 4 本の全て圧縮ひずみだけを使用した場合のばらつきは約±2%である。ここで、図 11、12 は 4 ゲージ法ではなく、対辺アクティブ法によるブリッジ回路の結線である。

以上のように、中間リングとボス外に連結された全ての検知アームを使用した検知ひずみを使用することによって精度の良い出力電圧が取得できることが分かった。

8. まとめ

パワーアシスト制御時に必要な人の操作力が検知できる機構部を試作して、その出力特性を調べた。この結果、精度の高い出力電圧を取得できる方法が開発できた。この技術によって、車椅子のハンドリムを持つ人の手の位置が変化しても、精度良く操作トルクを検出することが可能になる。

これまでの研究によって、操作性の優れた片手用車椅子およびアシスト性の向上に役立つ操作トルク検出機構が開発できたので、今後は、研究成果が応用展開できるよう関係業界への技術支援に役立てたいと考えている。

文献

- 1)K.Sakai, et al.: Power Assist Effects of a New Type Assist Unit in a One Hand Drive Wheelchair with a Triple Ring, Proc. of the 2010 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS 2010), 2010,pp.6040-6045
- 2)T.Yasuda et al.: One hand drive wheelchair with new manipulation mechanism and assist functions, Proc. of the 2006 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS 2006), 2006,pp2833-2838
- 3)振角大祐 他.3 本ハンドリム式片手用車椅子の操作機構の改良とその応用,日本機械学会年次大会講演論文集, 巻 2005 号:Vol.6 ,2005,pp.53-54
- 4)酒井一昭 他.片手用車椅子のための操作トルク検出機構に関する研究,日本機械学会関西支部第 8 3 期定時総会講演会講演論文集, 2008,p12-26
- 5)酒井一昭 他.片手用車椅子のための操作トルク検出機構に関する研究(第 2 報)応力が均一化された広範囲な検知領域生成のための機構改良, 第 9 回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会 (SI2008) CD-ROM 講演論文集,2008,p1291-1292
- 6)酒井一昭 他.片手用車椅子のための操作トルク検出機構に関する研究(第 3 報)操作トルク検出機構付ハンドリムの試作, 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集, 2009,p285-286
- 7)日本非破壊検査協会編.非破壊検査技術シリーズ「ひずみ測定Ⅰ」, 日本非破壊検査協会, 1988,p32-33
- 8)日本非破壊検査協会編.非破壊検査技術シリーズ「ひずみ測定Ⅱ」, 日本非破壊検査協会, 1989,p32-33
- 9)高橋 賞,河井正安.新版 ひずみ測定入門, 大成社,1998,p49-52
- 10)玄忠.ひずみゲージ入門, コロナ社,1976,p164-167
- 11)渡辺理.ひずみゲージとその応用, 日刊工業新聞社,1973,p64-65

CAEによる高性能流体機器の開発支援

機械・金属材料担当 水谷 直弘

近年、設計・開発における低コスト化や工数削減への要求がますます高まっており、CAE を活用した製品評価が求められるようになってきている。しかし、CAE は一般に導入コストが高いことから、オープンCAEのような低コストで利用できるCAEの活用が有効であると考えられる。そこで、当センター所在地の企業ニーズに合わせてバルブの流量特性評価をとりあげ、オープン CAE を利用した評価の可能性を検証した。

1. はじめに

当センターは、全国の公設試験研究機関で唯一流体機器の性能試験装置を有しており、バルブを始めとした様々な機器の性能を評価することができる。しかし一方で、試作バルブの作製および評価試験は、コスト面・工数面でも大きな負荷となっており、最低限の試験回数で開発を行いたいという要望がある。

また、試験評価に替えてCAE(Computer Aided Engineering)による性能評価を行う場合には、一般に導入コストが高いことが障壁となっており、低コストで導入できるCAEが求められている。

そこで本研究では、流体解析用のオープンCAEが組み込まれたDEXCS2010-OpenFoam^{1) 2) 3) 4)}を利用し、低コスト・高精度なバルブ流量特性評価の可能性について検討した。

2. 流量特性試験

試験に用いたバタフライバルブ(TOMOE VALVE 773Z-1J-100A)を図1に示す。試験を行う前に、このバルブの設定開度(ハンドル開度)と実開度(弁体の傾き)の関係を、三次元測定機を用いて測定した(図2)。これより、供試バルブのハンドルを目的の開度に設定しても、直前の開度の影響を受けて $\pm 4.2\text{deg}$ 実開度がずれる可能性があることがわかる。そこで今回は、一

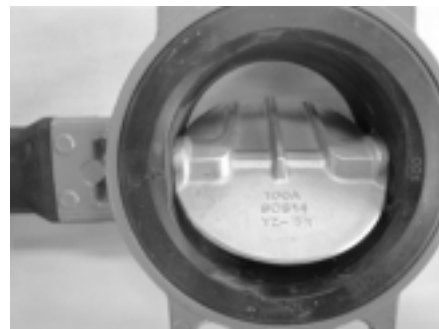


図1 供試バルブ(100A)

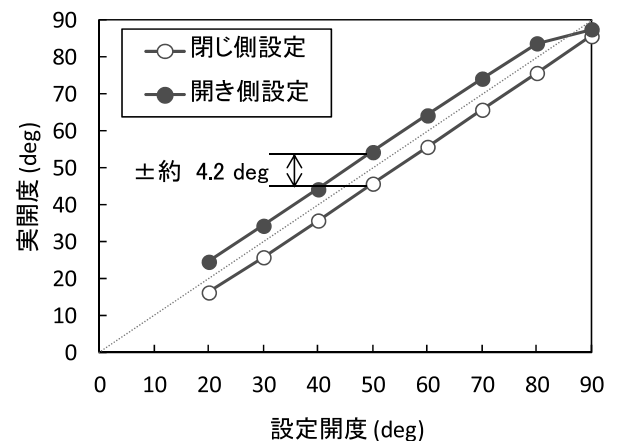


図2 バルブ設定開度と実開度の関係

度バルブを全閉(設定開度 0deg)にしてから目的の開度へ設定することにより、閉じ側のバルブ開度に調整して試験を行った。(例: 設定開度 50deg = 実開度 45.8deg)

図3に、供試バルブに水を流したときの流量特性を示す。試験は、当センターのバルブ性能試験装置を用いて行い、各設定開度における差

圧と出口平均流速の関係を測定した。測定結果より、設定開度が小さい場合には差圧を変化させても出口平均流速の変化が小さく、また設定開度が大きい場合には差圧に対する出口平均流速の変化が大きいことがわかる。例えば設定開度 20deg や 90deg は差圧と出口平均流速の関係が極端であるため、今回は解析対象としない。

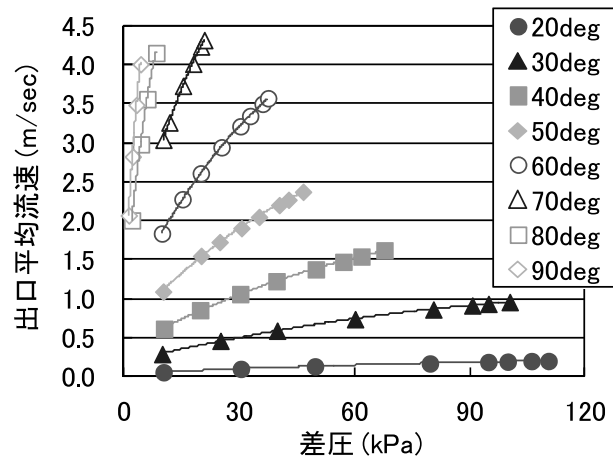


図 3 各設定開度における流量特性

3. 解析条件

図 4 に、3D モデルと解析領域を示す。弁体の 3D モデルは、解析用に一部簡略化して作成した⁵⁾。バルブ上流 2D(D は管直径)・下流 6D 間に差圧を与えたときの管出口平均流速を対象とし (JIS B 2005-2-3 参照)、設定開度 50deg(実開度 45.8deg)の流れを解析した。

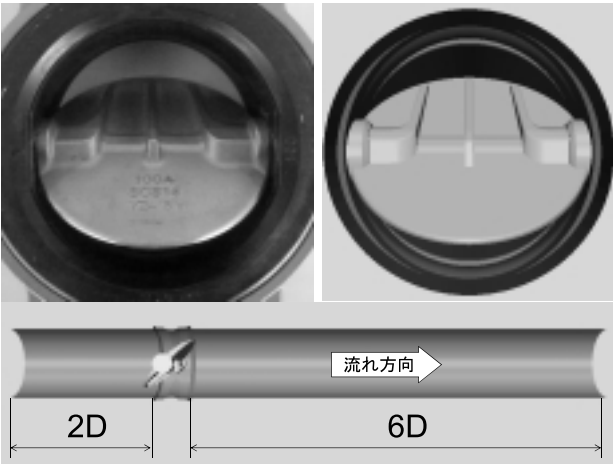


図 4 3D モデルと解析領域

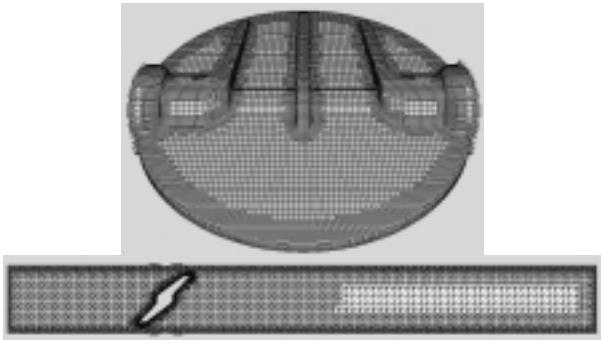


図 5 解析メッシュ

表 1 解析条件

solver	pimpleFoam
turbulence model	LES (one Equation)
computation period	0.4 sec
max Courant number	0.95

表 2 解析環境

PC	DELL inspiron1545
CPU	Intel Core2Duo 2.53GHz×2
Memory	4GB
Host OS	WindowsXP Professional SP3
Virtual PC	VMware Player 4.0.1
CAE	OpenFoam1.7 (32bit)

図 5 は、3D モデルをもとに作成したメッシュである。メッシュ節点数は 390941 点であり、形状再現性が確保できる最低限の点数に設定した。

計算は、初期条件をそろえるため流体が静止している状態から開始し、出口平均流速(流量/管断面積)がほぼ安定した時点(0.4sec)で終了した。時間ステップは、最大クーラン数が 0.95 以下となるように逐次修正しながら計算した。最大クーラン数 0.50 で計算すると出口平均流速は 0.95 のときよりもわずかに速くなるが、実用性を優先して計算時間が短い 0.95 で計算した(表 1)。

境界条件は、圧力 p と乱流エネルギー k を除いて、tutorial をもとに数値のみを修正した。 p は、入口・出口における差圧を固定値として設定した。また k は、実験結果よりレイノルズ数

が 10^5 程度の乱流になること、そして、壁面付近のメッシュ解像度不足により計算が不安定になること、などの対策として壁面で勾配 0 に設定した。

解析環境を表 2 に示す。一般的な PC を用いて、仮想 PC 上で DEXCS を起動して解析した。

4. 解析結果

図 6 に、各差圧における出口平均流速の時間変化を示す。これより、解析期間 0.4sec で流速が安定していることがわかる。そこで、0.4sec における流速を各差圧における出口平均流速の代表値として実験結果と比較した(図 7)。

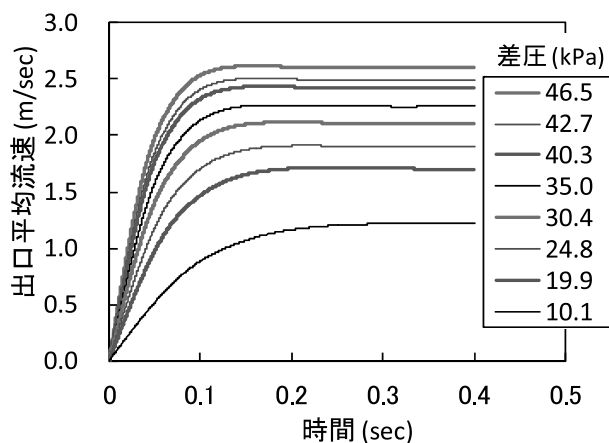


図 6 出口平均流速の時間変化

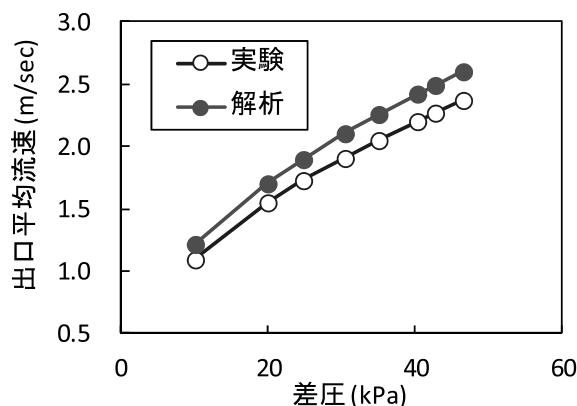


図 7 解析結果と実験結果

図 7 より、解析結果は定性的に実験結果によく一致しているといえる。どの差圧条件に対しても、解析結果は実験結果よりも約 10%(9.7～11.3%)大きいことから、この特性を利用すれば、出口平均流速を精度よく評価することが可能である。今回の解析では、メッシュ粗さ・時間ステップともに精度よりも実用性(計算時間とメモリ使用量の低減)を考慮した設定であるにもかかわらず、性能を評価できる精度の結果が得られた。

5. まとめ

オープン CAE である OpenFoam1.7 を用いて、バルブの流量特性解析を行った。その結果、次のことがわかった。

- (1) 実験・解析ともに、供試バルブの実開度を把握して開度設定を行う必要がある
- (2) 一般的な PC でも、定性的に流量特性を評価することが可能である

これより、一般の商用 CAE 同様に、解析を行う前に基礎的な実験データさえ測定しておけば、オープン CAE も十分有用な評価ツールになりうる可能性を示すことができた。

なお、当センターの試験設備では管内流速分布を測定できないため、今回は実験条件にあわせた詳細な解析条件検討(実配管表面粗さの考慮・乱流モデル定数修正など)を行っていないが、計算精度が要求される場合にはこれらの検討が必要である。

文献

- 1) <http://dexcs.gifu-nct.ac.jp/pukiwiki/index.php?DEXCS%20Official%20Wiki>
- 2) <http://www.openfoam.com/>
- 3) <http://www.opencae.jp/>
- 4) 柴田 良一, はじめてのオープン CAE, 工学社, 2011
- 5) 山崎 聡, はじめての Blender, 工学社, 2008

ホウ化物を分散した硬質・耐摩耗性・耐熱材料の開発（第2報） —粉末組成および混合方法の検討—

機械・金属材料担当 所敏夫 斧督人

様々な過酷な条件下で使用可能な耐摩耗性材料が求められるホウ化物系サーメットは硬度と靱性を兼ね備えた材料と考えられ、焼結法を活用してコバルト基ホウ化物サーメットを開発する。

本報では Co-B 二元系の Co_2B 組成、耐酸化元素 Mo を添加した Co-B-Mo 三元系の CoMo_2B_2 、 MoCoB 、 Co_2MoB_4 について機械的粉末微細混合法（MA 法）の検討およびホウ化反応性を調査した。MA 処理により粉末形状は細かな粒子が凝集した粉末となり、X線回折によれば MA 時間の増加と共にピークがブロードになった。三元系 Co-B-Mo のホウ化物生成温度は CoMo_2B_2 、 MoCoB 組成は 1000 から 1100℃ でホウ化反応が生じているが、1200℃でも Co_2MoB_4 はホウ化反応が生じなかった。

1. はじめに

機械設備等の寿命の大半は摩耗に起因すると言われ、様々な過酷な条件下で使用可能な耐摩耗材料が求められる。代表的な硬質材料として酸化物、炭化物、窒化物およびホウ化物などのセラミックスがあるが、金属に比べ靱性や加工性が劣る。セラミックスと金属を複合させ、硬さと靱性の両方の特性を有する材料であるサーメットが求められる。

サーメットには酸化物、炭化物、窒化物およびホウ化物などがあるが、ホウ化物は高硬度・高融点・化学的安定性など優れた性能があるものの、難焼結性であったり結合金属との濡れ性が悪いなど実用化は一部にとどまっている¹⁾。実用化されているホウ化物サーメットとして代表的なものは、基地を Fe としたものである。しかし、基地が Fe であるため耐熱性が劣ると考えられる。そのため金属の中で高い耐熱性を有する Co²⁾ に注目し、Co 基のホウ化物サーメットについて粉末焼結法を用い検討した。

昨年度は³⁾ Co 基ホウ化物サーメット開発の可能性を見極める予備実験として、B と Co の各粉末を Co_2B 組成で乳鉢混合しホウ化物を生成する温度条件および on-off パルス通電焼結法

⁴⁾ による固化成形を行った。その結果、800℃でホウ化反応が生じており、固化成形は2段階で進行していることがわかった。

本報では、焼結工程におけるホウ化物反応の促進および生成したホウ化物の微細分散のため粉末の機械的混合法であるメカニカルアロイング(以下 MA と略す)を、Co-B 系および耐酸化元素を添加した Co-B-Mo 系について検討した。また、昨年度先に引き続き³⁾、Co-B-Mo 系についてホウ化反応性を調査した。

2. 実験方法

2. 1 粉末組成

供試粉末は、三津和化学薬品(株)製のホウ素粉末（純度 98%粒径-38 μm ）および(株)高純度化学研究所製のコバルト粉末（純度 99%up 粒径 5 μm ）およびモリブデン粉末（純度 99.9%up 粒径 3 μm ）である。これらの粉末を、 Co_2B 、 CoMo_2B_2 、 MoCoB 、 Co_2MoB_4 組成に配合した。

2. 2 MA 方法

MA は(株)伊藤製作所製 型式 LP-4MA を用い、Ar 雰囲気グローブボックス内で Cr 鋼容器 (500ml)の中に粉末 50g と Cr 鋼ボール(ϕ 10mm)を

重量比で 1/8 で装入し、回転数 240rpm で 2 時間および 20 時間処理した。なお、粉末の分散剤として容器毎にエタノールを 10ml 添加した。

得られた粉末は、SEM による形状変化および X 線回折による構造変化を評価した。

2. 3 ホウ化反応温度

前述した組成の Co-B-Mo 系粉末を乳鉢混合し、加圧力 300MPa で ϕ 20-t5mm に常温成形した圧粉体を真空炉(10^0 Pa オーダ)で 800~1200℃の各温度で 2 時間保持し熱処理した。熱処理した試料について生成物を X 線回折で評価した。

3. 結果および考察

3. 1 MA 処理による粉末の変化

各組成の粉末を MA 処理し、外観を SEM 観察した。処理前と 20 時間処理の形状変化を図 1

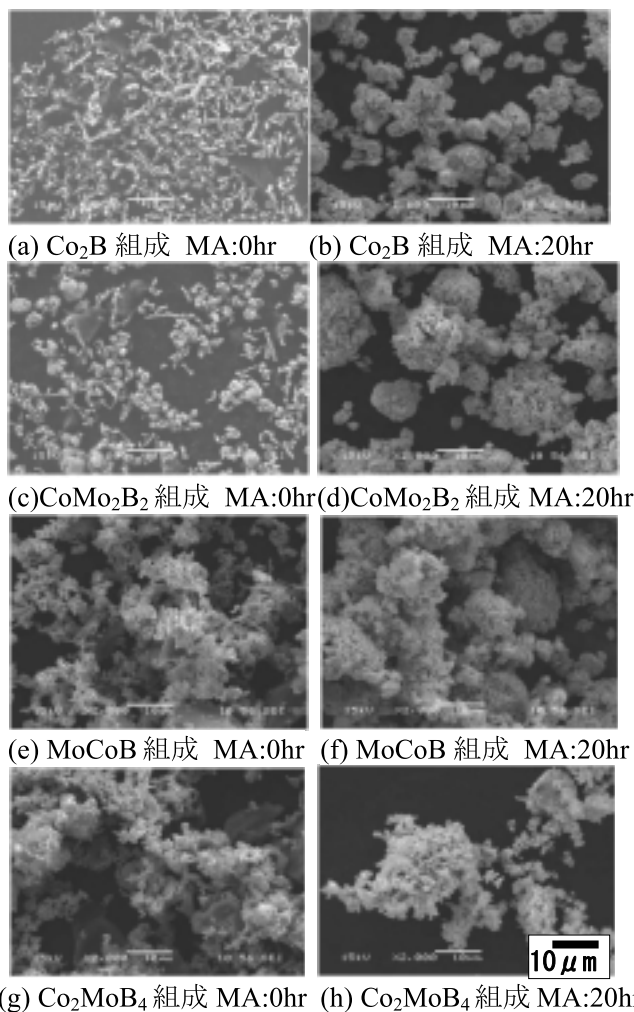


図 1 MA による粉末形状の変化

に示す。いずれの組成粉末においても、元の (MA:0hr)の粉末形状とは異なり、MA 処理をすることにより、圧延と分断を繰り返すことにより細かな粒子が凝集した粉末となった。

MA による構造変化を、X 線回折で測定した結果を組成粉末ごとに図 2~図 5 に示す。

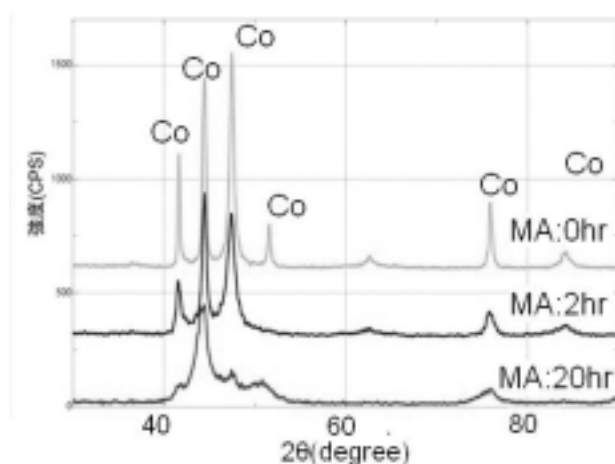


図 2 MA による X 線回折の変化(Co₂B 組成)

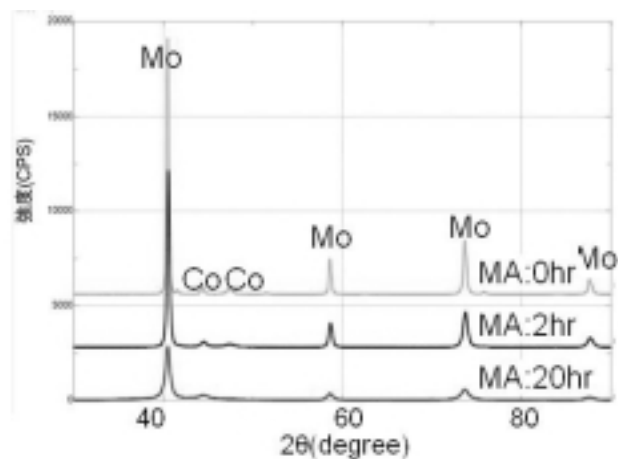


図 3 MA による X 線回折の変化(CoMo₂B₂ 組成)

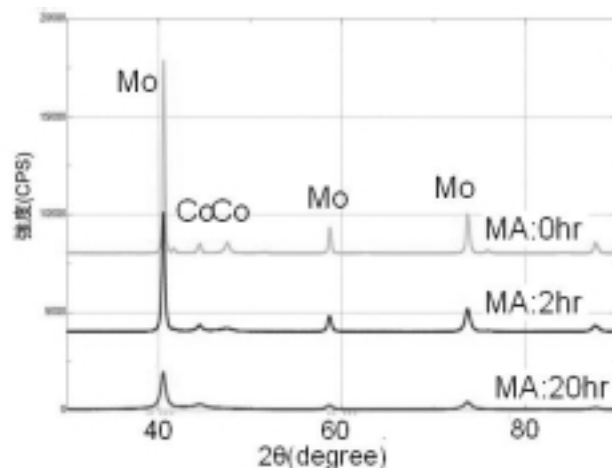


図 4 MA による X 線回折の変化(MoCoB 組成)

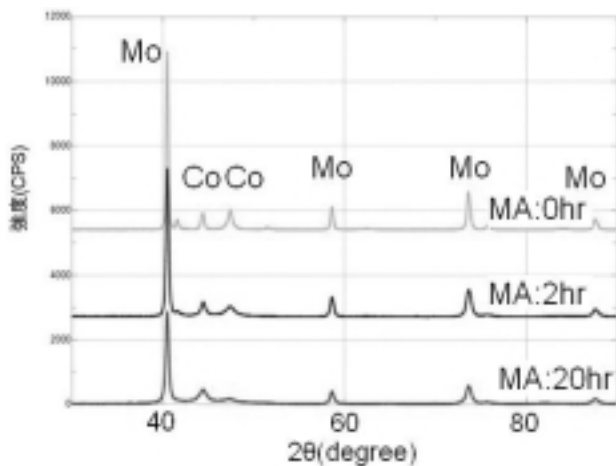
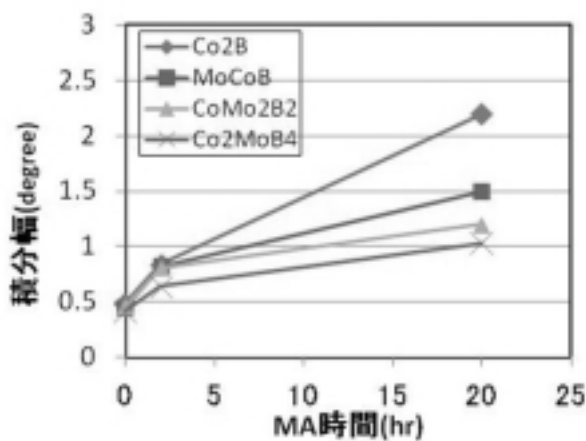
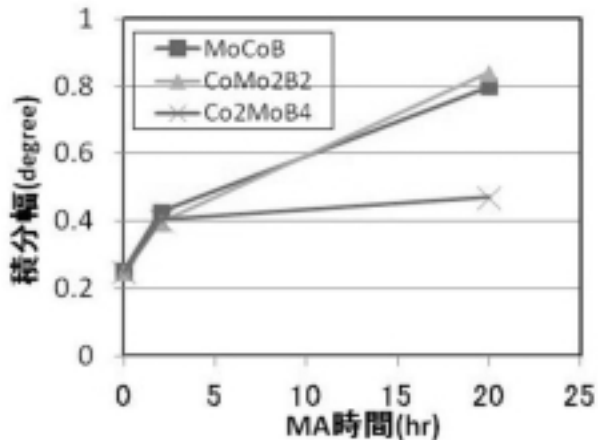


図5 MAによるX線回折の変化(Co₂MoB₄組成)

各粉末ともMA時間が増加するとピークが広がった。このピークの広がりについて44.5°のCo、40.5°のMoの各ピークを積分幅で表現すると図6になる。



(a) Co ピーク(44.5°)



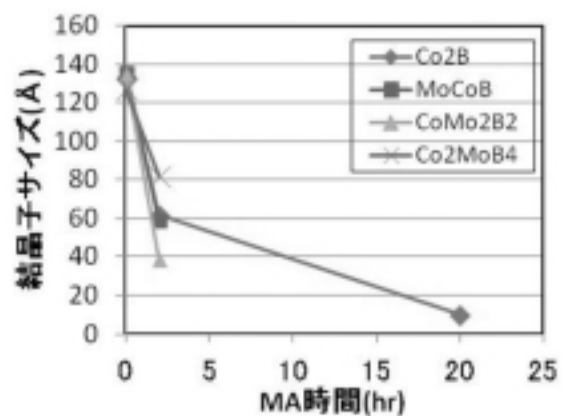
(b) Mo ピーク(40.5°)

図6 MA時間による積分幅の変化

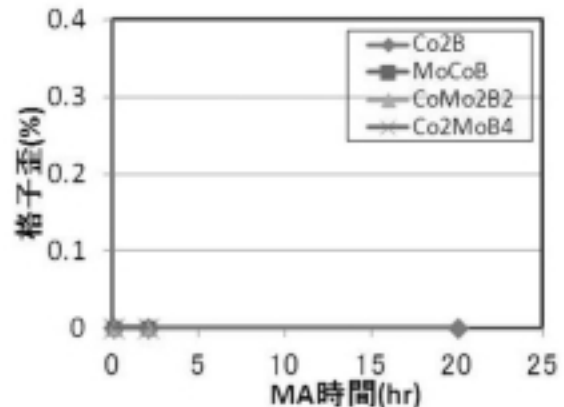
各粉末ともMA時間が増加すると積分幅が大きくなった。積分幅は結晶子サイズが小さく格子歪が大きくなると増加し、積分幅から(1)式のHalder-Wagner法により結晶子サイズと格子歪の効果をCo粉末とMo粉末ごとに見積もった。

$$\frac{\beta^2}{\tan^2 \theta} = \frac{K\lambda}{L} \frac{\beta}{\tan \theta \cdot \sin \theta} + 16e^2 \quad \dots\dots(1)$$

ここで β :積分幅、 θ :回折角、 λ :X線の波長、 K :Scherrer定数、 L :結晶子サイズ、 e :格子歪である。Co粉末の結果を図7に示す。ただし、結晶子サイズおよび格子歪を求めるにはいくつかのCoピークが必要であるが、Co-B-Mo系ではMAを20hr処理すると44.5°以外のピークが不明瞭になり求めることができなかった。図7からCo粉末はMAをすることにより格子歪は変化しないが、結晶子サイズが細くなる(約1/7)ことがわかる。Mo粉末の結果を図8に示す。

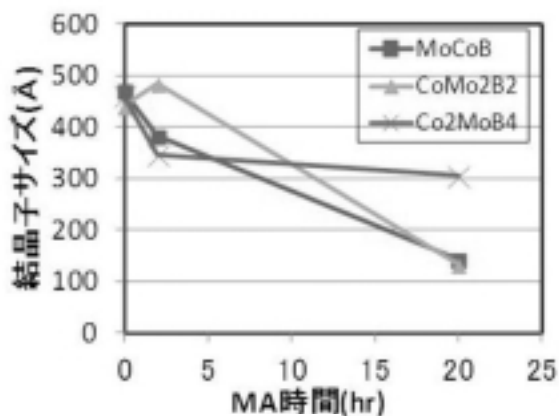


(a) Co粉末の結晶子サイズ

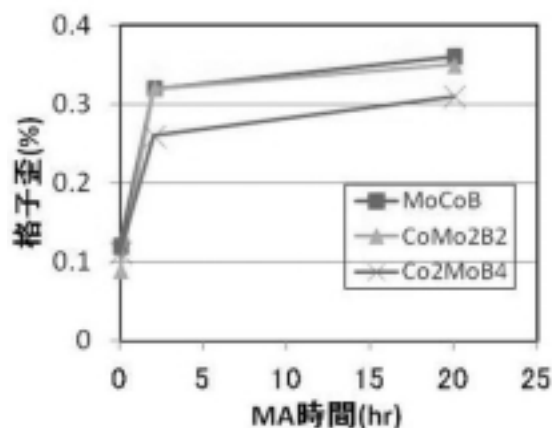


(b) Co粉末の格子歪

図7 MAによるCo粉末の結晶子サイズおよび格子歪



(a) Mo 粉末の結晶子サイズ



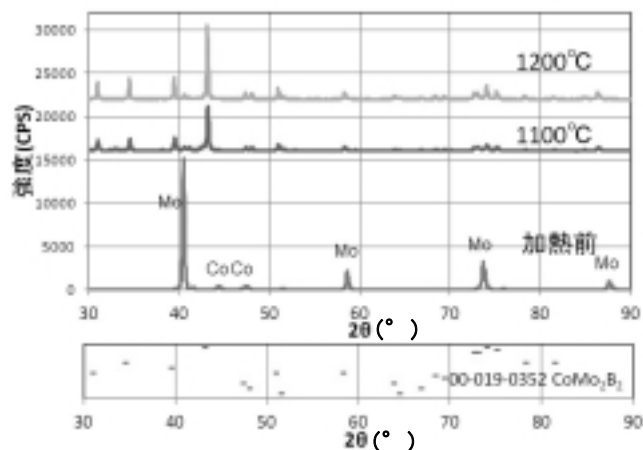
(b) Mo 粉末の格子歪

図 8 MA による Mo 粉末の結晶子サイズおよび格子歪

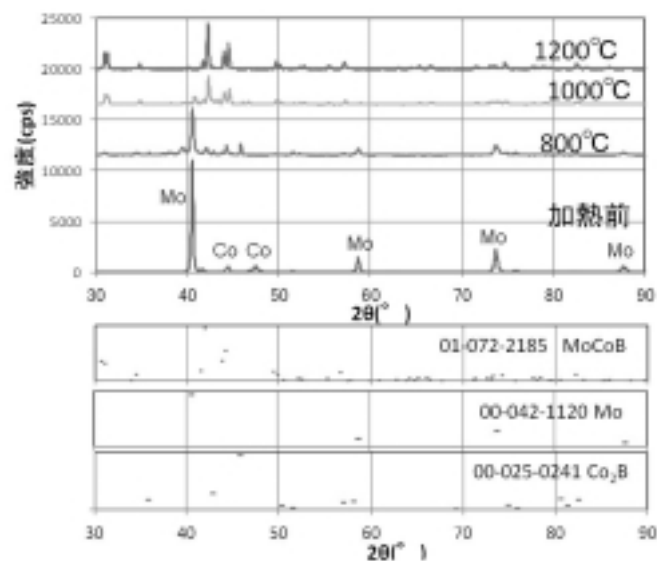
Mo 粉末の場合は MA をすることにより結晶子サイズが細かく(1/2~1/4)なり、格子歪は増加(3~3.5%)することがわかる。Co-B-Mo 系の中で、Co₂MoB₄ 組成粉末は他に比べ結晶子サイズの減少効果および格子歪の増加効果が少ないことから、Co₂MoB₄ 組成粉末は他に比べ MA の効果が少ないことがわかる。

3. 2 ホウ化反応の生成温度条件

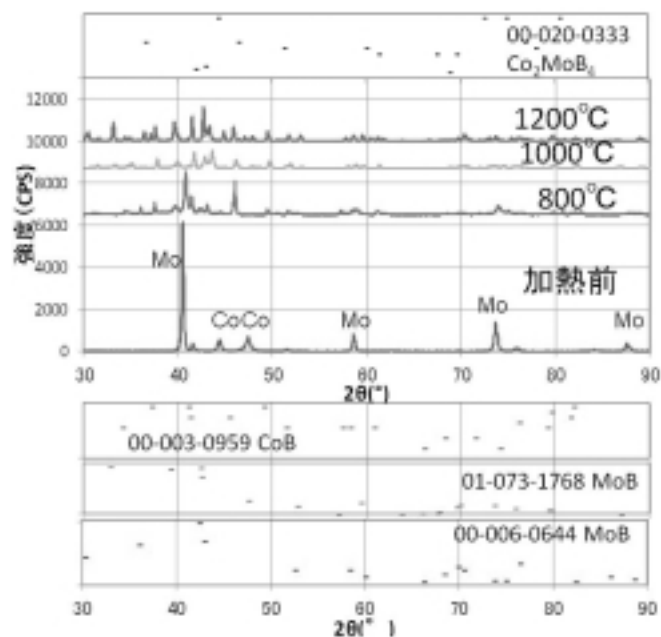
Co-B 二元系の Co₂B については先に報告³⁾したが、Co-B-Mo 三元系の CoMo₂B₂、MoCoB、Co₂MoB₄ 組成粉末の圧粉体について真空中で各温度に保持し X 線回折で生成物を調べた結果を図 9 に示す。図 9(a)の CoMo₂B₂ 組成では加熱前は Mo と Co のピークであったが、1100℃の加熱で CoMo₂B₂ が生成されていることがわかる。(b)の MoCoB 組成において、加熱前は Mo と Co



(a) CoMo₂B₂ 組成



(b) MoCoB 組成



(c) Co₂MoB₄ 組成

図 9 X 線回折によるホウ化物生成温度条件

のピークであるが 800℃加熱では明らかに Mo のピークが存在しているが、1000℃加熱により MoCoB が生成していることがわかる。(c)の Co₂MoB₄組成では 1200℃に加熱しても CoB や MoB は生成されているが、Co₂MoB₄は生成されなかった。したがって、CoMo₂B₂ および MoCoB は 1000℃の加熱により容易に生成されるが、Co₂MoB₄は生成されない。

4. まとめ

Co-B 二元系の Co₂B 組成、耐酸化元素 Mo を添加した Co-B-Mo 三元系の CoMo₂B₂、MoCoB、Co₂MoB₄について、機械的粉末微細混合法(MA法)の検討およびホウ化反応性を調査した。

(1)MA 処理により粉末形状は元の形状と異なり、細かな粒子が凝集した粉末となった。

(2)MA 粉末を X線回折の結果、MA 時間の増加と共にピークがブロードになった。

(3) X線回折ピークの積分幅の増加から結晶子サイズと格子歪を算出した結果、Co 粉末は MA しても格子歪は変化しないが、20 時間の MA により結晶子サイズが 1/7 となった。また Mo 粉末は MA により格子歪が増加(3~3.5 倍)し、結晶子サイズが減少(1/2~1/4)した。

(4) Co₂MoB₄組成粉末の MA は、他の三元系に

比べ結晶子サイズの減少および格子歪の増加が少なく、MA による変化(効果)が少なかった。

(5)三元系の圧粉体を各温度で真空熱処理したところ、CoMo₂B₂、MoCoB 組成は 1000~1100℃でホウ化反応が生じているが、Co₂MoB₄はホウ化反応が生じなかった。

(6)MA の構造変化および熱処理によるホウ化反応性の観点から、組成的に Co₂B、CoMo₂B₂、MoCoB を選定した。

付記

本研究の生成物の同定には、財団法人 JKA 補助(競輪 12-138)である多機能 X 線回折装置、表面観察には、同補助(競輪 17-104)である分析機能付電子顕微鏡をそれぞれ活用して実施しました。

文献

- 1) 高木研一:鉄と鋼,78,1992,1422
- 2) 講座 現代の金属学 材料編 4 鉄鋼材料 ,1985,202 日本金属学会
- 3) 所敏夫、斧督人:平成 22 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告,2011,p.40
- 4) 鍋田正雄:粉体工学会誌,30,1993,26

鉛フリー銅合金鋳物「ビワライト」の実用化と普及支援 ー自然環境下での腐食特性についてー

機械・金属材料担当 所敏夫、安田吉伸、斧督人

繊維・高分子担当 阿部弘幸

滋賀バルブ協同組合、(株)ビワライト

関西大学 名誉教授 小林武 准教授 丸山徹

硫化物分散型鉛フリー青銅（ビワライト：JIS「CAC411」^{1~5,8)}）について、実験的に塩水噴霧試験で腐食確認を行い、従来の含鉛青銅（CAC406）と遜色無い結果を得ているが、土中や屋外等の実環境下で、異常な腐食が起こり得るかが確認されていない為、今回、数年を掛けて土中埋設試験と屋外暴露試験を行った。その結果、実環境下での腐食性について、含鉛青銅とほとんど差が無く、異常腐食は生じないことがわかった。

1. はじめに

平成21年10月に硫化物分散型鉛フリー青銅（ビワライト）が「CAC411」として JIS 認証されたが、その際、塩水噴霧試験を行い、その腐食特性は従来の含鉛青銅（CAC406）と同等であることが分かっている⁴⁾。しかしながら、実際の自然環境下での腐食特性は必ずしも実証されておらず、ユーザーからの要望もあり、今回改めて、数年掛けて土中埋設及び屋外暴露による実証試験を行ったので報告する。

2. 自然環境下での腐食特性試験とその結果

2. 1 土中埋設試験と結果

砂型鋳造した CAC411 と CAC406 の 4 号試験片を当所彦根庁舎（滋賀県彦根市：一般住宅地域）の敷地内の土壌に埋設した。埋設開始は平成 21 年 5 月で、その後、1 年毎に掘り起こして、腐食具合を確認した。

別途、基礎データとして、土壌の pH と電気伝導度（EC）を測定した^{6,7)}。採取した土壌を約 1 週間風乾して細粒化し、pH の場合は試料 20g を蒸留水 50ml に懸濁し、30 分振騰後、1 時間放置して、pH 計（HM-20B：東亜デイクーケー（株）製）にて測定した。EC の場合は試料 10g を蒸留水 50ml に懸濁し、30 分振騰後、電気伝導度計（CM-20E：東亜デイクーケー（株）製）にて測定した。

彦根庁舎の埋設土壌は pH=6.9、EC=86.9 μ S/cm であった。比較のため別地点の測定も行い、長浜庁舎（長浜市）の土壌は pH=6.7、EC=43.7 μ S/cm、長浜市の農耕地は pH=6.0、EC=110 μ S/cm であった。彦根庁舎の土壌について、異常な pH や EC は確認されなかった。ここで、土壌の電気伝導度は、水溶性塩類の総量を示す値で、pH と共に腐食電流の通電性（腐食促進）の目安になると思われる。県内の水道水では、EC=120 μ S/cm 前後の値が確認できる。

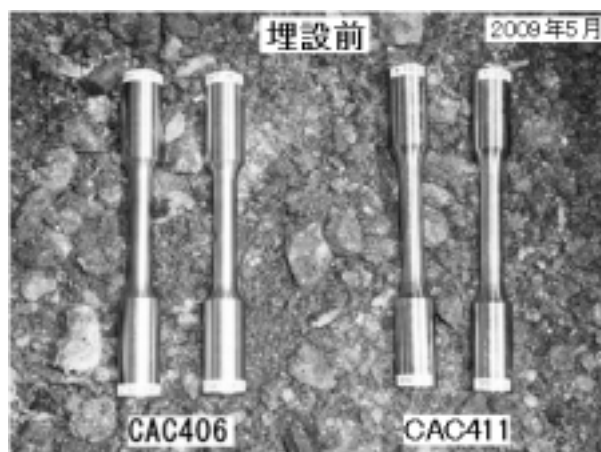


写真 1. 埋設直前の銅合金試料（平成 21 年 5 月埋設開始、左：CAC406 右：CAC411）

写真 1 は、埋設直前（平成 21 年 5 月）の銅合金 4 号試験片試料（左：CAC406、右：CAC411）で、

2本ずつ水平に並べ、深さ約10cmに埋設した。

写真2には、同じく1年後（平成22年5月）の状況を示した。両試料とも、黒変しているものの、特に異常な腐食は見られなかった。

写真3には、同じく2年後（平成23年5月）の状況を示した。各試料の地下面に緑青の腐食が見られるものの、CAC406とCAC411に腐食程度の差は無かった。



写真2. 埋設1年後の試料（平成22年5月）

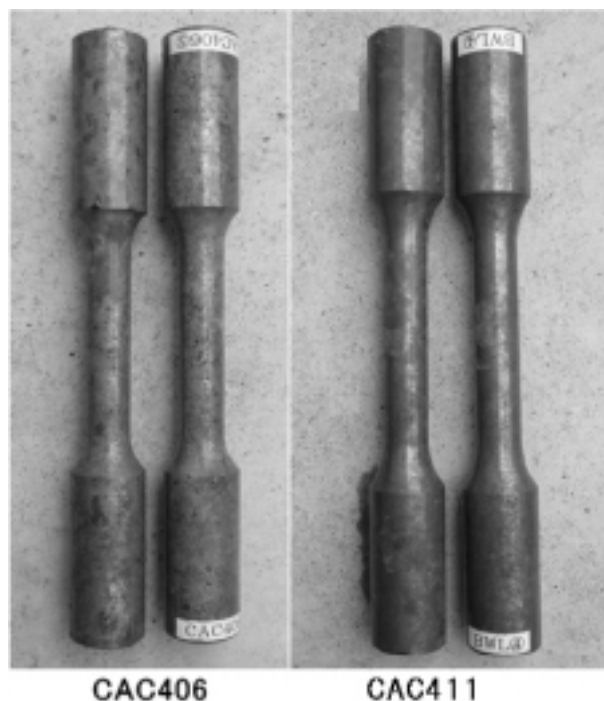


写真3. 埋設2年後の試料（平成23年5月）

尚、写真3の左2本は、CAC406で、その2本の左側は地下面、右側は地上面を示している。右

2本のCAC411についても同様に並べてある。

2. 2 屋外暴露試験と結果

自然環境下でのもう一つの試験として、屋外大気下で風雨風雪・酸性雨・紫外線・高低温度差・空気酸化に晒される屋外暴露試験を行った。



写真4. 屋外暴露直前の試料（平成22年6月）

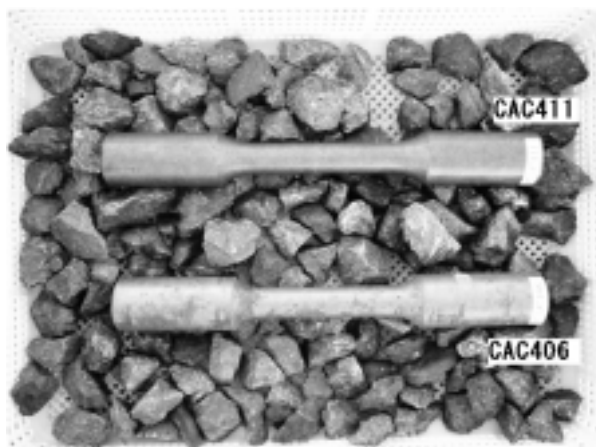


写真5. 屋外暴露6ヶ月後の試料（平成22年12月）



写真6. 屋外暴露1年半後の試料（平成23年12月）

暴露場所は、長浜庁舎（滋賀県長浜市：一般住宅地域）1 階の平坦な屋根上で、風雨・日光が直接当たるように配慮し、写真 4～6 のように水平に設置して（平成 22 年 6 月開始）、数ヶ月毎に腐食程度を目視確認した。

屋外暴露後、1 ヶ月程度で両試料とも表面酸化が起こり、黒くなり始めた。6 ヶ月後には、CAC406 には若干の緑青が発生したが、CAC411 には、目立った腐食は生じなかった。1 年半後も、上記とほぼ似た状態であり、CAC411 には特に異常な腐食は生じなかった。

3. まとめ

硫化物分散型鉛フリー青銅（CAC411）と含鉛青銅（CAC406）について、土中埋設試験と屋外暴露試験を行ったところ、現時点（2 年及び 1 年半経過）では、両者に、腐食性の差はなく、少なくとも CAC411 は異常腐食を起こしていないことが分かった。

尚、自然環境下での腐食性を明らかにする為、

本試験を今後も継続し、少なくとも 3 年は経過観察をしていく予定である。

文献

- 1) 阿部弘幸. テクノニュース Vol.39. 平成 22 年 2 月, 滋賀県東北部工業技術センター
- 2) 阿部弘幸. テクノニュース Vol.40. 平成 22 年 6 月, 滋賀県東北部工業技術センター
- 3) 特許第 3957308 号「耐圧性に優れた鋳物用無鉛合金」. 平成 20 年 5 月 18 日
- 4) 阿部弘幸他. 平成 20 年度 研究報告書. 平成 21 年 7 月, 滋賀県東北部工業技術センター
- 5) 阿部弘幸他. 平成 22 年度 研究報告書. 平成 23 年 7 月, 滋賀県東北部工業技術センター
- 6) 山口県農林水産部. 土壌診断マニュアル. 平成 19 年 1 月
- 7) 雪印種苗（株）ホームページ. 畜産技術情報
- 8) 岡根利光. 鋳造技術の進歩 銅合金鋳物. 平成 22 年 12 月, 鋳造工学第 82 巻

工具や金型向け新超硬材料の開発

機械・金属材料担当 斧 督人

工具や金型などに広く用いられる材料に、炭化タングステン/コバルト（以下、WC/Co）系超硬合金がある。近年、加工時における Co 凝着や耐腐食性などの問題から、結合相としての Co の使用を抑えたバインダレス超硬合金の研究開発が活発に行われている。しかし、Co の添加量を抑えることで硬さは向上するが、脆いという課題を常に抱えている。

そこで本課題では、WC にカーボンナノチューブ（以下、CNT）を加えることで脆さを改善し、上記課題の克服を目指した。その結果、バインダレスである WC/CNT 系超硬合金を高密度に焼結することができ、そのビッカース硬度は CNT 含有率が大きくなるほど低下するが、複合した CNT はき裂進展の抑制に大きく寄与し破壊靱性値は向上することが分かった。

このような長寿命超硬材料が実用に供されれば、低コストかつ短納期で付加価値の高い超精密加工が可能となるため、県内加工業の競争力強化につながる。

1. はじめに

近年、工具分野では加工材料の耐熱性や耐腐食性向上による難削性問題やさらなる高加工能率の追求、金型分野ではモールド成形時の高温化などが問題になっている。一般的に、工具や金型などに広く用いられる材料として炭化タングステン/コバルト（以下、WC/Co）系超硬合金が挙げられるが、Co 凝着や耐腐食性などの問題から、結合相としての Co の使用を抑えたバインダレス超硬合金の研究開発が活発に行われている。しかし、Co の添加量を抑えることで硬さは向上するが、脆いという課題を常に抱えている。

ここで、このバインダレス超硬合金の脆さを克服する手段として、炭化タングステン（以下、WC）にカーボンナノチューブ（以下、CNT）を添加する手法が考えられる。本課題では、放電プラズマ焼結装置（以下、SPS）を用いて焼結した WC/CNT 複合材料に関する焼結条件や材料特性（密度、ビッカース硬度、破壊靱性値）などを報告する。

2. 実験方法

2. 1 使用材料および混合条件

WC 粉末と CNT は、それぞれ日本新金属株式会社製の WC-F（平均粒径：0.56 μ m）および昭和電工株式会社製 VGCF（気相法炭素繊維）を用いた。

上記試料の混合には、株式会社伊東製作所製遊星ボールミル LP-4MA を用いた。上記試料とボール（ジルコニアボール）を専用のクロム鋼製ポットに封入し、回転数 240rpm、混合時間 48h の条件下で乾式混合した。検討した CNT 含有率は 0～5wt%である。

2. 2 焼結方法

図 1 に示す放電プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業製 Dr.SINTER SPS-1030）を用いて、WC/CNT 複合材の焼結を行った。

焼結時の圧力は 50MPa、昇温速度 60 $^{\circ}$ C/min、温度保持時間 5min とし、焼結温度 1400～1700 $^{\circ}$ C の範囲で焼結状態を検討した。焼結には ϕ 20mm の焼結体が焼結可能な寸胴型の黒鉛型および黒鉛パ

ンチを用い、焼結温度は放射温度計を用いて測定した。

得られた焼結体の表面を研磨し、電子比重計を用いたアルキメデス法により、密度を測定した。硬さおよび破壊靱性値は、樹脂埋込および鏡面研磨を施した焼結体を用いてビッカース硬度計により測定評価を行った。破壊靱性値は、JIS R1607¹⁾に準拠したビッカース圧痕およびき裂長さより求める IF 法に従い、下記の式(1)を用いて算出した。ここで、 $K_C(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$ は破壊靱性値、 $E(\text{Pa})$ は弾性率、 $P(\text{N})$ はビッカース圧子の押し込み荷重、 $C(\text{m})$ はき裂長さの平均の半分、 $a(\text{m})$ は圧痕の対角線長さの平均の半分、 $HV(\text{Pa})$ はビッカース硬度である。

$$K_C = 0.018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \right) = 0.026 \frac{E^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} a}{C^{\frac{3}{2}}} \quad (1)$$

3. 結果

3. 1 炭化タングステンの焼結条件

図2にWC粉末のみを焼結した試料の密度およびビッカース硬さに及ぼす焼結温度の影響を示す。1400℃焼結体は密度および硬さともに低い値を示したが、1450～1700℃焼結体に関しては密度および硬さともに変わりはなく高い値を示した。WCの理論密度が約15.6g/cm³であることから、今回使用したWC粉末は1450℃以上の焼結温度であれば高密度焼結が可能であることが分かる。

3. 2 炭化タングステン/カーボンナノチューブ複合材の焼結温度と密度の関係

前節の結果を踏まえ、WCとCNT混合粉末の焼結条件を1450℃～1700℃とし、CNT含有率が焼結温度に及ぼす影響について検討した。

図3に、各焼結温度条件下で得られた焼結体の密度に及ぼすCNT含有率の影響を示す。実線は複合則より求めたWC/CNT複合材の理論密度である。WCの理論密度を15.6g/cm³、CNTの理論密度を2.1g/cm³として計算した。

WC/CNT複合材の密度に及ぼす焼結温度の影響

響は小さく、さらに各CNT含有率において理論密度と同等であった。これより、焼結体の密度から、WC粉末単体と同様に、WC/CNT複合材は1450℃～1700℃の焼結温度領域において焼結可能であることが分かった。



図1 放電プラズマ焼結装置

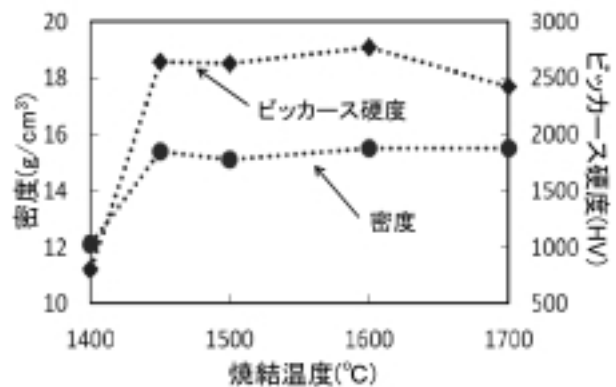


図2 WC粉末単体焼結体の密度およびビッカース硬度に及ぼす焼結温度

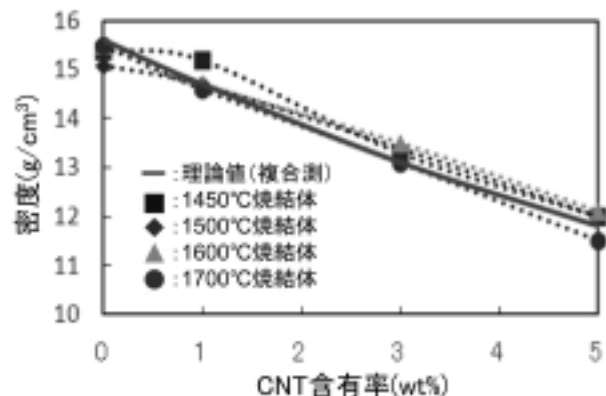


図3 WC/CNT複合材の密度に及ぼす焼結温度の影響

3.2 炭化タングステン/カーボンナノチューブ複合材の硬さ

図4に焼結体の硬さに及ぼすCNT含有率および焼結温度の影響について示す。CNT含有率の増加に伴い、硬度は低下した。また、焼結温度が高温の場合、CNTが含有することにより硬度低下が大きい。

WC粉末を高温領域で焼結した際には、粒の粗大化や W_2C 相の生成などによる硬度低下の可能性が考えられる。しかし、WC単体焼結体（CNT含有率0wt%）における各焼結温度とビッカース硬度との関係性より、CNT複合材の高温領域での焼結において大幅な硬度低下はCNTを複合させた事に大きく起因すると考えられる。従って、炭素成分であるCNTの含有率増大による遊離炭素生成が硬度低下の一因か、または熱膨張は一般的に小さいであろうCNT自体の焼結特性によるものか、今後の検討課題の一つである。

3.3 炭化タングステン/カーボンナノチューブ複合材の破壊靱性値

図5に焼結体の破壊靱性値に及ぼす焼結温度およびCNT含有率の影響について示す。CNTを3wt%および5wt%複合させた1700℃焼結体に関しては、ビッカース硬度が著しく低く、導入き裂が不鮮明であったため破壊靱性値の算出は行わなかった。破壊靱性値はJIS R1607に準拠したIF法を用いて算出した。算出に必要な焼結体の弾性率は、一般的なWC焼結体の弾性率550GPaを一律に用いた。

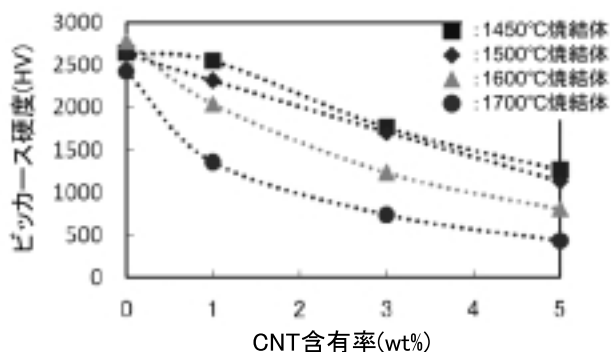


図4 WC/CNT複合材のビッカース硬さに及ぼす焼結温度とCNT含有率

CNT含有率の増加にともない破壊靱性値も向上し、やがて焼結温度にかかわらずほぼ一定となる傾向が見られた。これは、前節で触れた硬度低下によるビッカース圧痕の縦横長さの増大もさることながら、導入き裂長さの減少が大きく影響している。

図6にCNTを0wt%および3wt%複合させた1450℃焼結体のビッカースき裂の写真を示す。き裂長さはWC単体焼結体の場合約92μmであったのに対して、WC/3wt%CNT複合材では約76μmであった。これにより、CNTを複合させることで、き裂の進展を抑制する効果が発現したことが分かった。

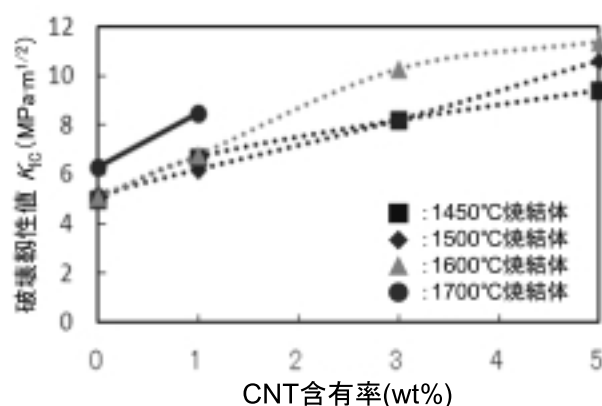


図5 WC/CNT複合材の破壊靱性値に及ぼすCNT含有率の影響

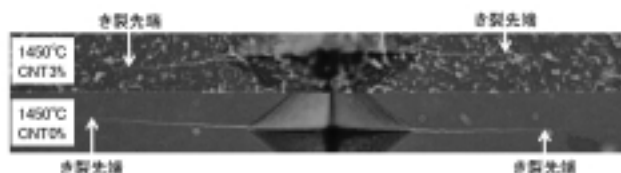


図6 CNT複合によるWC/CNT複合材のき裂進展抑制例

3.3 炭化タングステン/カーボンナノチューブ複合材の硬さと破壊靱性値の関係

図7に本課題で検討したWC/CNT複合材（焼結温度1450～1700℃）のビッカース硬度と破壊靱性値の関係性を示す。併せて、一般的な超硬工具や金型に使用されるWC/Co系超硬合金の例を実線

で示す。

本課題で検討した WC/CNT 複合材は、ビッカース硬度約 HV2000 以下の領域において一般的な超硬合金と同様な関係性を示したことが分かる。一方、WC/Co 系超硬合金では実現が難しい高硬度領域においては、WC/CNT 複合材は想定よりも高い破壊靱性値を有することが分かった。これは前項において検討したように、CNT 複合によるき裂進展抑制効果によるものだと考えられる。

今後、WC/CNT 複合材の機械的特性の向上を目指す場合、高硬度領域（低 CNT 含有率焼結体）において一層の破壊靱性値向上を図るか、低硬度領域（高 CNT 含有率焼結体）において一層のビッカース硬度向上を図るかは検討すべき課題である。これには、WC 粉末にき裂進展抑制効果のある CNT だけではなく、さらに別材料の添加を検討する必要があると考えられる。

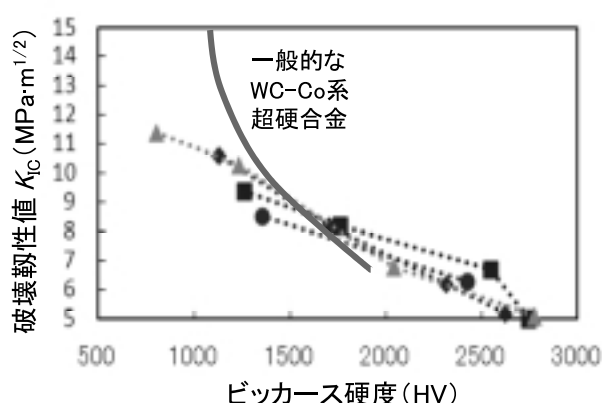


図7 WC/CNT 複合材の破壊靱性値とビッカース硬度の関係

4. まとめ

一般的に、工具や金型などに広く用いられる材料として炭化タングステン/コバルト（以下、WC/Co）系超硬合金の耐熱性向上や高硬度化などを目的にバインダレス超硬合金が開発されている

が、脆いという弱点を抱えている。

本課題では、上記弱点を克服する手段として、CNT を複合した WC/CNT 複合材を SPS 焼結し、その材料特性について検討した。

(1) 焼結温度を 1450 °C 以上とすることで、CNT を 0～5wt%複合させた WC/CNT 複合材をほぼ理論密度と同等の高密度に焼結することが可能であった。

(2) ビッカース硬度は、CNT 含有率が大きくなるほど低下した。また、焼結温度が高くなればなるほど、この低下の度合いは大きくなることが分かった。今後、CNT の焼結特性も含めて検討する必要がある。

(3) IF 法により算出した破壊靱性値は、CNT 含有率が大きくなるほど向上した。ビッカース硬度計により導入されたき裂の観察より、複合した CNT がき裂進展の抑制に大きく寄与していることが分かった。

(4) 一般的な工具や金型に利用されている WC/Co 超硬合金と比較して、高硬度領域においてもある程度高い破壊靱性を有する超硬材料を焼結することが可能であった。しかしながら、より一層の機械的特性向上を図る場合、今回検討したき裂進展抑制効果のある CNT の他に、別材料の添加を検討する必要があると考えられる。

付記

本研究の放電プラズマ焼結には財団法人 JKA 補助（競輪 11-161）である放電プラズマ焼結装置を活用して実施しました。

文献

1) JIS R1607 “ファインセラミックスの破壊じん（靱）性試験方法”

平成23年度 研究報告書

発行日：平成24年(2012年)7月
編集兼発行：滋賀県東北部工業技術センター

■環境調和技術担当

■繊維・高分子担当

〒526-0024 長浜市三ツ矢元町27-39

TEL 0749-62-1492, FAX 0749-62-1450

■機械・金属材料担当

〒522-0037 彦根市岡町52

TEL 0749-22-2325, FAX 0749-26-1779