

平成 1 3 年度

研究報告書



滋賀県東北部工業技術センター

目 次

1. 技術開発研究

樹脂劣化検知材料の開発研究	1
外部刺激応答性を付与した高分子材料の開発に関する研究(2)	10
PVA/セリシンプレンドプラスチックの開発研究	13
精練廃液からのセリシンの回収について	20
有機系廃棄物の再資源化リサイクル技術の活用研究	23
よし苗定着資材の実用化研究	25
織布工場における捨て耳処理の効率化	28
二酸化チタンによる水質浄化について	30
微細気泡を用いた大深度の溶存酸素濃度の増加・水環境改善(1)	33
微細気泡を用いた大深度の溶存酸素濃度の増加・水環境改善(2)	40
自動遠隔制御技術の開発に関する研究	48
機械部品材料の水環境への溶出の把握と溶出・腐食技術に関する研究・	53
精密機械部品の加工技術向上に関する研究	60
ワイヤ放電加工における精度向上に関する研究(1)	62
球状黒鉛鋳鉄品の鋳造残留応力について(1)	67
金属陶器の研究(2)	73

2. デザイン研究

地域産業におけるデザイン創作支援	78
------------------------	----

3. 試作研究

絹を利用した福祉分野素材の開発	80
-----------------------	----

環境感応性高分子材料の開発研究

- 樹脂劣化検知材料の開発研究 -

繊維・有機環境材料担当 宮川 栄一

要旨 環境問題に対応する代替品や構造材料としての需要が高まっているポリオレフィン材料について、製品の安全性と信頼性を向上しながら資源の有効利用を図るため、今までの研究で開発したフィルム積層構造を用いて、材料の長寿命使用を可能にする劣化検知機能の向上を図った。この結果、積層の工夫で退色効果はかなり異なることが分かったため、色変化時期を調節することにより、種々 PE の力学特性が極端に落ちる時期（検知時期）に対応できる可能性があることが分かった。

1. はじめに

近年、環境対応型の材料開発とともに、付加価値として製品の安全性や信頼性の向上を図るため材料自体のインテリジェント化など新たな用途展開や機能材料の開発が求められている。

本研究では、紫外線が照射される屋外等の環境下で、材料の劣化検知機能を持った高付加価値材料を開発・創製することにより、構造材料の安全性と信頼性を大幅に向上させることを目標とする。

この検知機能が開発できれば、新規ニーズの開拓や新産業の創製が可能となり、県内プラスチック製造業の発展に寄与すると考えられる。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いたポリエチレンは、SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC 製無添加の低密度ポリエチレン LDPE(Mw=50,000)、無添加の高密度ポリエチレン HDPE(Mw=125,000)、酸化防止剤等を含む(株)東ソー製 LDPE($\rho=0.924$, mp=112)、直鎖状低密度ポリエチレン LLDPE($\rho=0.920$, mp=123)、HDPE($\rho=0.963$, mp=136)、および三井化学(株)製超高分子量ポリエチレン UHMWPE(Mw=3,400,000, $\rho=0.934$, mp=136)、成形品をスライス加工したものを使用した。各フィルムの融点および融解熱を表 1 に示す。

表 1 ポリエチレンの物性

フィルム	融点 ^{*1)} ()	融解熱 ^{*1)} (J/g)
無添加 LDPE #042 0.1mm 急冷	113.3	92.3
無添加 HDPE #041 0.1mm 急冷	127.5	153.2
LDPE #183 0.1mm 急冷	111.9	92.9
LLDPE #ZF230 0.1mm 急冷	118.9	101.4
HDPE #4010 0.1mm 急冷	131.1	184.5
UHMWPE #340M スライス加工	135.0	162.7

^{*1)}(株)リガク DSC8230D

2.2 試薬

劣化促進試薬および光増感剤として、片山化学工業(株)製 Iron() Acetylacetonate 1 級 (Fe (CH₃COCHCOCH₃)₃, FW=353.17), Cobalt() Acetylacetonate 1 級 (Co(CH₃COCHCOCH₃)₃, FW=356.26), Benzophenone(C₆H₅)₂CO, FW=182.22, mp=49) , Anthraquinone(C₆H₄(CO)₂C₆H₄, FW=208.22, mp=286) , Aldrich Chemical Company, Inc. 製 trans-Stilbene(C₆H₅CH=CHC₆H₅, FW=180.25, mp=124)を用いた。

光安定剤として、旭電化工業(株)¹⁾から提供いただいたヒンダードアミン系アデカスタブ LA-63P (HALS)を用いた。

2.3 顔料による着色

着色には、大日精化工業(株)²⁾から提供いただいたプラスチック用有機顔料シアニングブルー 4920, シアニングブルー 2G0, A110 レッド, セイファーストII- 2200, 不透明タイプとして, シアニングブルー 4920G, シアニングブルー 5310,

セイファーストII-2600, セイファーストレッド 1547, デュポン社製 R101 粉, エア・ブラウン(株)³⁾から提供いただいた一般プラスチック着色用蛍光顔料のレッド ZQ-13, ブルー ZQ-16, グリーン ZQ-19, を用いた。顔料は, ペレット 100g に対して 1wt% (または 5wt%) 添加した。

顔料の添加は, (株)東洋精機製作所製混練用ミキサー R100H を使用し, 温度 150℃, 10 分間混練して自然冷却した後, (株)ホーライ製粉砕器 UGC-280KGS で粉砕した。

2.4 フィルム成形

フィルムは, テクノサプライ(株)製卓上型ホットプレス (最高出力:700kgf/cm²) を使用し, 圧力 20MPa, 温度 150℃ で, 余熱 2 分, プレス 3 分の条件で加圧し, 水冷冷却板中で急冷した。

成形は, 表面をエタノールで十分洗浄した東レ製 PET フィルム (75 μ厚) で試料を挟んでプレスした。

2.5 試験フィルムの促進劣化

フィルムの劣化には, スガ試験機(株)製スーパーキセノンウェザーメータ SX-75 を使用し, 7.5kW のキセノンランプで (290 ~ 800nm, 550W/m²), ブラックパネル温度 63℃, 湿度 50% の条件で照射した。

2.6 FTIRによるカルボニル基の吸光度測定

劣化程度は, (株)島津製作所製顕微フーリエ変換赤外分光分析装置 FTIR-8300 (測定波数範囲: 350 ~ 7800cm⁻¹) を使用して透過法により測定し, 1715 ~ 1720cm⁻¹ 付近に現れるカルボニル基 (>C=O) の伸縮振動の吸光度により評価した。吸光度 A₀ は, 試料の厚みを d(mm), ベースラインの透過度を I₀, 1715cm⁻¹ における透過度を I₁₇₁₅ としたとき, 式(1)により求めた。

$$A_0 = - \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I_{1715}} \quad (1)$$

2.7 色差変化率等の測定

標準白板色差変化率等は, 日本電色工業(株)製光スペクトロアナライザ SZ-80 比色計を使用して測定した。

2.7 機械的強度の測定

インストン・ジャパン(株)製万能抗張力試験機 5569 型を使用して応力-ひずみ試験を行った。試験は, 温度 23 ± 2℃, 相対湿度 50 ± 5% の恒温恒湿室で試験速度 20mm/min. で実施した。図 1 にマイクロダンベル型引張試験片を示す。

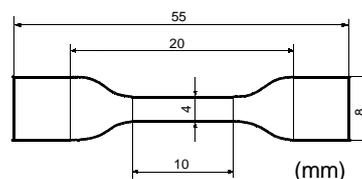


図 1 ミクロダンベル型引張試験片

3. 結果および考察

3.1 退色顔料の利用による色変化

前研究で得られた成果を利用し, 劣化前後に明確な色変化が得られるか確認するため, 図 2 および図 3 に示すように, 最表面に退色性が良い赤色顔料を含むフィルムを用いて, 表 2 に示す 9 種類の積層フィルムを試作した。

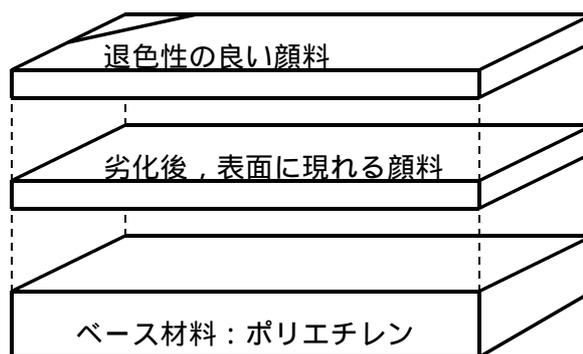


図 2 積層フィルムの構造



図 3 粉砕片を使用した積層フィルム

表2 積層フィルム

試料	厚み	上層	下層	ベース材料	
No.1	0.478mm	A		F	
No.2	0.542mm	A	B	F	
No.3	0.515mm	A	C	F	
No.4	0.514mm	A	D	F	
No.5	0.532mm	A	D	B	
No.6	0.516mm	A		F	
No.7	0.535mm	A	A(外側F)		
No.8	0.547mm	A	D	B	F
No.9	0.412mm	E A	D E	B D	F

A : LDPE(#042)+A110 レッド (赤) 1wt%
 B : LDPE(#042)+シアニブルー-4920 (青) 0.1wt%
 C : LDPE(#042)+シアニグリーン2G0 (緑) 0.1wt%
 D : LDPE(#042)+セトカア-ストII-2200 (黄) 0.1wt%
 E : LDPE(#042)
 F : ベース材料 : LDPE(#042)

図4に、7日間照射した時の色変化を示す。劣化前後で、明確な変化として現れ、劣化検知機能として使えるのではと考えられる。

図4 照射後の色変化

時間 Energy	未照射 0	1日 47.5	2日 95.0	3日 142.5	4日 190.0	5日 237.5	6日 285.0	7日 332.5
No.1								
No.2								
No.3								
No.4								
No.5								
No.6								
No.7								
No.8								
No.9								

照射エネルギー: MJ/cm²

3.2 添加物による退色促進効果

3.2.1 光増感剤による退色効果

ベンゾフェノン、アントラキノン、アセトフェノンのような芳香族ケトン類は、高分子の光分解に対して効果的な増感剤であることが知られており、光劣化を開始したり、加速するのに用いられている⁷⁾。これは、図5に示すように、光励起したベンゾフェノン類がポリマーから水素を引き抜いてラジカルを発生し、光酸化を開始することによるものである⁸⁾。

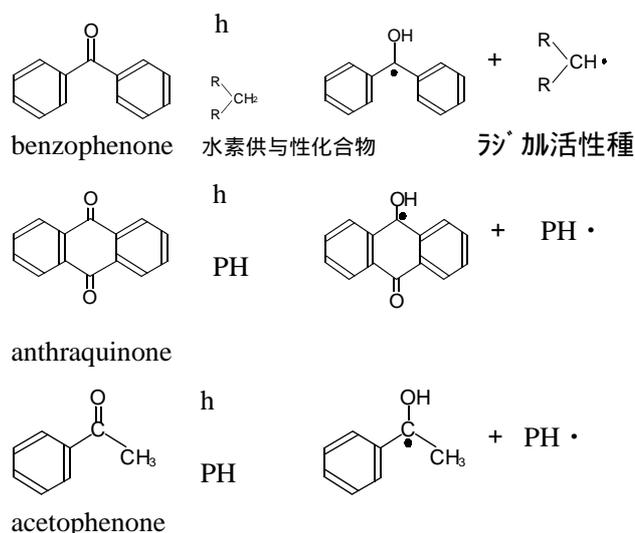


図5 光増感剤の水素引き抜き反応

また、図6に示すような紫外線照射により光異性化反応を示す t-スチルベンにも顔料の退色現象に影響を示すものと考えられる。これは、一般にトランス体として存在するが、シス体に異性化すると吸収スペクトルは短波長側に移動するため変退色が起こるため⁷⁾、t-スチルベンの場合、ベンゾフェノンなどの高エネルギー増感剤との組み合わせでその効果が大きいと報告されている。⁷⁾

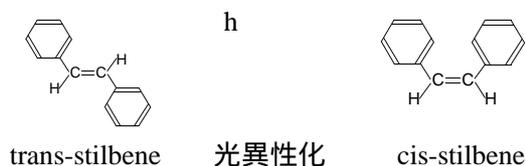


図6 t-スチルベンの光異性化

そこで本研究は、赤色顔料および橙蛍光顔料を混練した LDPE(#042)に、アントラキノン、ベンゾフェノン、t-スチルベンをそれぞれ表3に示す量を単独で添加したフィルムを作製し、14日間の照射により劣化促進させ、その退色効果を観察した。

表3 光増感剤のフィルムへの添加量

試料	厚み	添加剤
No.13	0.198mm	のみ
No.14	0.203mm	+ ベンゾフェノン 0.1wt%
No.15	0.198mm	+ アントラキノン 0.1wt%
No.16	0.194mm	+ t-スチルベン 0.1wt%
No.17	0.190mm	のみ
No.18	0.168mm	+ ベンゾフェノン 0.1wt%
No.19	0.191mm	+ アントラキノン 0.1wt%
No.20	0.179mm	+ t-スチルベン 0.1wt%
No.21	0.205mm	のみ

: LDPE(#042) + A110レッド(赤)1wt%
 : LDPE(#042) + ZQ-16(蛍光橙)5wt%
 : LDPE(#042) + A110(赤)1wt% + シアンブルー-4920G(青)1wt%

図7に結果を示す。光増感剤単独の添加では、多少差は現れるものの著しい退色促進効果は見られず、劣化促進剤あるいは劣化に重要な役割を果たすラジカル発生剤との最適な組み合わせが必要ではないかと考えられる。

すなわちラジカル発生には、化学結合の開裂、光酸化還元反応および水素引き抜き反応があるが、いずれかの反応を引き起こす物質と増感剤との組み合わせが必要である。

また、退色し易い顔料と退色し難い顔料を同時に混練したフィルムでは(No.21)、視覚的にはっきりした色変化としては現れなかった。

図7 光照射後の色変化

時間 I初値 -	未照射 0	1日 47.5	2日 95.0	4日 190.0	8日 379.8	14日 664.7	-
No.13							-
No.14							-
No.15							-
No.16							-
No.17							-
No.18							-
No.19							-
No.20							-
No.21		-					-

照射I初値 - MJ/cm²

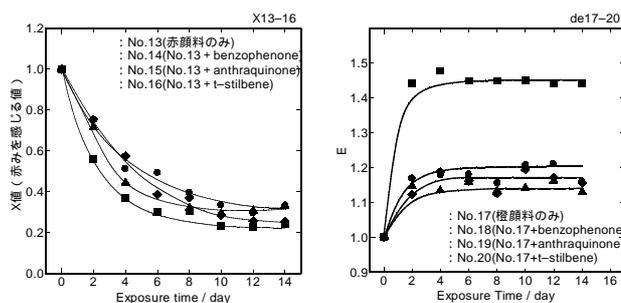


図8 X値(赤味)および色差の変化

No.13 ~ 16のフィルムでのX値(赤味を感じる値)では、アントラキノンおよびt-スチルベンに僅かな効果が見られ、No.17 ~ 20のフィルムでのE(色差)では、アントラキノンの変化が最も大きかった。

3.2.2 積層による退色効果

前の実験結果より、ここでは退色性のよい顔料を含む複数のフィルムの積層方法を工夫することにより、劣化検知に必要な急激な色変化を得ることを目的に行った。また、先の光増感剤に加え、広くラジカル重合開始剤として用いられるN-フェニルグリシンをラジカル発生剤として用いた。

N-フェニルグリシンは、多環状芳香族炭化水素や、図9に示すケトクマリン化合物などの光増感剤と同時に用いた場合、光酸化還元反応により水素移動反応が起こり、ラジカル活性種を生み出すことが知られている。⁸⁾

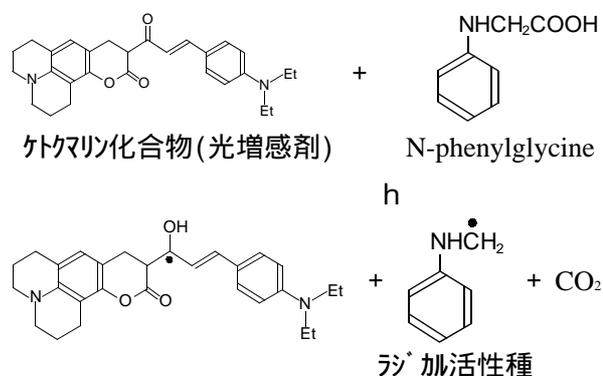


図9 ケトクマリン化合物を光増感剤とするラジカル発生

ここで作製した積層フィルムを表4に示す。

表4 積層フィルムの種類

試料	厚み	上層	中層	下層	ベース材料
No.1	0.213mm				
No.2	0.243mm				
No.3	0.224mm				
No.4	0.224mm				
No.5	0.277mm				
No.6	0.277mm				
No.7	0.290mm				
No.8	0.291mm				
No.11	0.222mm	+			
No.12	0.221mm	左:	右:		

: LDPE(#042)+A110レッド(赤)1wt%
 : LDPE(#042)+A110レッド(赤)1wt% + t-ブチル 0.1wt% + N-7
 ニックリン0.1wt%
 : LDPE(#042)+ZQ-16(蛍光橙)1wt%
 : LDPE(#042)+シアニブルー-4920G(青)1wt%
 : LDPE(#042)+A110(赤)1wt% + シアニブルー-4920G(青)1wt%
 : 無添加 LDPE
 : ベース材料: LDPE(#042)+TiO₂ 1wt% (No.1 ~ No.12)

図10に結果を示す。まず、積層方法の工夫(赤と橙の組み合わせ)による効果では、試料 No.1 ~ No.4 (検知色: 白)で、劣化前の赤色が4日目に明確に退色しており、8日目にはほぼ無色にまで変化した。また試料 No.5 ~ No.8 (検知色: 青)でもはっきりと変色した。

図10 光照射後の色変化

時間 I材料	未照射 0	1日 47.5	2日 95.0	4日 190.0	8日 379.8	-	16日 760.0
No.1						-	
No.2						-	
No.3						-	
No.4						-	
No.5						-	
No.6						-	
No.7						-	
No.8						-	
No.11						-	
No.12						-	

照射I材料: MJ/cm²

これを色差計による測定結果で見ると、No.1 ~ No.4のW値(白色度)でも4日目に急上昇し、中でもNo.4が最も変化していることが分かる。また、No.5 ~ No.8では、Z値(青みを感じる

値)が急上昇していることが分かる。

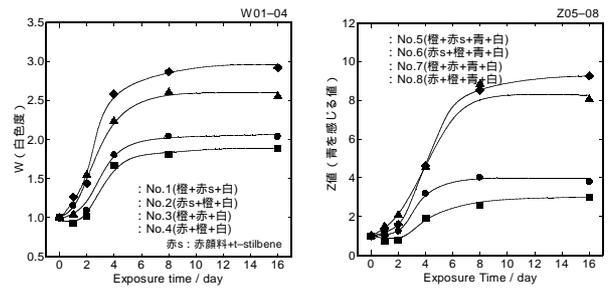


図11 W値(白色度)およびZ値(青味)

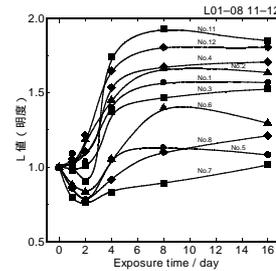


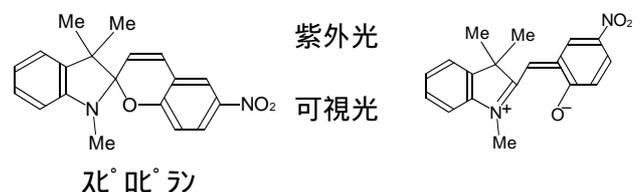
図12 L値(明度)

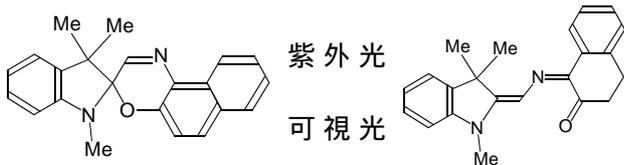
色の明るさを表すL値(明度)では、No.1 ~ No.4ではL値の大きな変化として観測されるが、青の場合は、赤に比べ暗い色であるため、変化が数値で出にくくなっている。

3.2.3 有機フォトクロミック材料の退色効果

この材料は、紫外線照射により無色から着色状態になり、紫外線を遮るか可視光を当てると元の状態に戻る性質を持っている。これを利用してサングラス、調光ガラスや光メモリなどの応用されているが、代表的なアゾベンゼン以外にも、不可逆的フォトクロミズムを示すフルギド類、ジアリールエテン類のほか、図13に示す可逆的なスピロピラン類、スピロオキサジン類などがある⁸⁾。

ここでは、紫外光照射時に紫色および黄緑色に変色し、可逆的に反応するスピロオキサジン系有機フォトクロミック化合物をフィルムに添加し、劣化による色変化の様子を観察した。





スピロオキサジン

図13 有機フォトクロミック材料の光による構造変化

ここで作製した積層フィルムを表5に示す。

表5 有機フォトクロミック材料を含む積層フィルム

試料	厚み	上層	下層	ベース材料
No.9	0.210mm			
No.10	0.207mm			

: LDPE(#042)+有機フォトクロミック SP-1 1wt%
 : LDPE(#042)+有機フォトクロミック SP-99 1wt%
 : LDPE(#042)+セカファーストII-2600(不透明黄) 1wt%
 : ベース材料: LDPE(#042)+TiO₂ 1wt%

結果を図14に示す。有機フォトクロミック化合物を添加したフィルム単独では、光に敏感に反応し確実に着色現象を示すものの、下層に他の顔料で着色したフィルムを置いた場合は、明確な変色現象を確認できず単純な積層フィルムには適さないことが分かった。

図14 光照射後の色変化

時間 照射量	未照射 0	1日 47.5	2日 95.0	4日 190.0	8日 379.8	-	16日 760.0
No.9						-	
No.10						-	

照射量: MJ/cm²

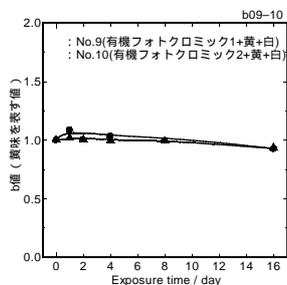


図15 b値(黄味)

また、b値(黄味を表す値)の測定でも、ほとんど値の変化が見られなかった。

3.2.4 天然由来の顔料の退色効果

古くから工業製造され、現在のアントラキノン工業の基礎となった元々あかね草(アカネ科の多年草)から得られる天然由来の合成アリザリン⁹⁾を用い、光退色効果を観察した。

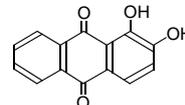


図16 Alizarineの構造

表6 アリザリンを含むフィルム

試料	厚み	添加物
No.22	0.215mm	LDPE(#042) + アリザリン 0.1wt%

結果を図17に示す。他の合成有機顔料のような退色現象が見られず、耐光性良好のため本研究の目的には使用できないと考えられる。

図17 光照射後の色変化

時間 照射量	未照射 0	1日 47.5	2日 95.0	4日 190.0	8日 379.8	14日 664.7	-
No.22		-					-

照射量: MJ/cm²

3.3 劣化による各物性変化

ポリエチレン材料の劣化検知で重要なことは、徐々に劣化するポリエチレン材料がどの程度の物性低下が引き起こった段階で必要なのである。

一例として、ガス用中密度ポリエチレン管(MDPE)の場合、引張強度は180kg/cm²以上(JIS K 6774)と定められるなど¹⁰⁾¹¹⁾、一定の強度が要求されており、耐候性で1年間屋外曝露相当の試験による引張特性の影響を試験することになっている。また、構造材料でない場合は、強度が半分以下低下しても、形状を維持している場合は、使用上全く問題がない場合もある。

従って、ここでは種々ポリエチレンが光劣化で起こる物理的な変化がどの時期に起こるのかを調べ、比較することとした。

3.3.1 カルボニル基吸光度の変化

光劣化の指標となる、 1715cm^{-1} 付近のカルボニル基吸光度の変化を測定し、その結果を図 18 に示す。

どの PE も、約 4 日間程度の酸素吸収誘導期間の存在が明確に示された後¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾、急激に増加している。しかし、一次構造の違いにより、その生成速度は大きく異なっている。つまり、長鎖分岐構造で三級炭素の多い LDPE¹⁶⁾では 4 日頃から急速に増加しているが、直鎖状の HDPE では 8 日を過ぎてから増え始めており、その速度は非常に小さいという傾向であった。

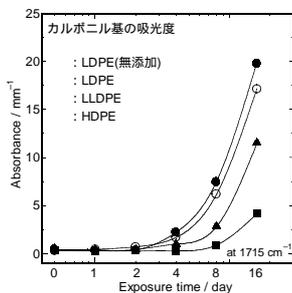


図 18 光照射によるカルボニル基吸光度変化

3.3.2 結晶度の変化

図 19 に示差走査熱量測定結果(DSC)から求めた結晶度の変化を示す。

階段状の増加傾向を示し、最初の増加は劣化温度 63 度の熱処理効果による結晶化であり、第二の増加は、劣化による主鎖切断による結晶化を示していると考えられる。

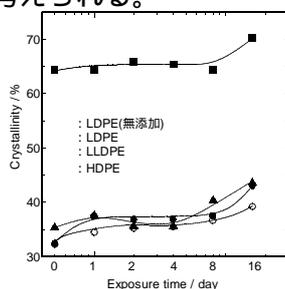


図19 光照射による結晶度の変化

3.3.3 降伏応力の変化

図 20 に引張試験における降伏応力の変化を示す。LDPE および LLDPE ではほとんど変化が見られなかったが、HDPE では 8 日以降急激に低下

している。

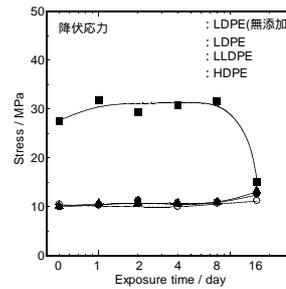


図20 光照射による降伏応力の変化

3.3.4 破断ひずみ

図 21 に引張試験における破断ひずみの変化を示す。LDPE と HDPE が光照射の初期段階で一旦大きく低下する傾向が見られるが、LDPE はその後持ち直す傾向を示すものの HDPE はそのまま急激に光照射とともに低下していった。一方、LLDPE では初期段階での変化は見られず、誘導期間中の低下は非常に小さく、これを過ぎた頃から低下するという傾向を示した。

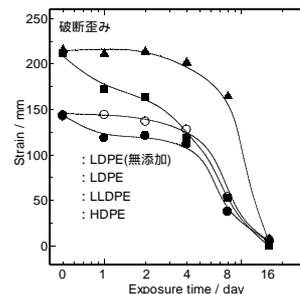


図21 光照射による破断ひずみの変化

3.3.5 破断応力

図 22 に引張試験における破断応力の変化を示す。LDPE および LLDPE は、劣化が進行するとともに破断応力は結晶度と相関的に上昇しはじめ、8 日以降急上昇する。しかし、HDPE は誘導期間中は同様の傾向を示すものの、8 日以降逆に急激に低下する。

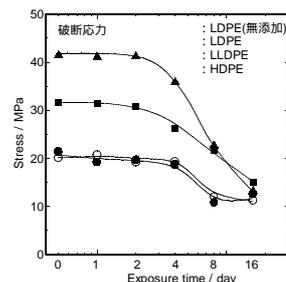


図22 光照射による破断応力の変化

3.3.6 UHMWPEの光劣化特性

UHMWPE は、450 万から 570 万以上という非常に高い分子量により、プラスチック材料の中でも特に耐摩耗性・滑り特性・非付着特性・耐衝撃性にすぐれた特性を発揮する材料で、主に摺動部材として使用されている。

また、劣化にも強いとされるため、他の汎用 PE と劣化特性を比較するため、7 日間光照射した。

最大応力および破断ひずみは、僅か7日間の光照射後大きく低下しており、他の LDPE 等の結果と比較して意外な結果となった。また、融解熱の変化を見てみると、5.6 % 結晶度が増しており、これは、光照射によって主鎖がかなりの割合で切断されて結晶度が増加したのではないかと考えられる。

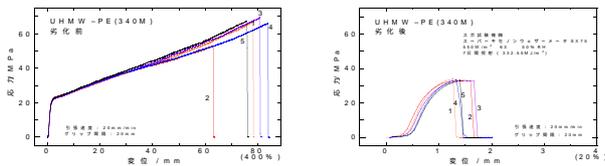


図23 7日間光照射後の強度変化

3.4 ポリエチレン劣化検知への適用

以上の実験結果から、UHMWPE を除いた PE については、積層方法と厚みを調節することにより色変化時期を変化させることは可能と思われるため、この積層フィルムを PE の劣化検知に十分適用できるのではないかと考えられる。

4. 今後の課題

以前に報告したように⁶⁾、光増感剤や金属化合物などを高分子に添加すると、エネルギー移動、ラジカル発生、接触作用などが起こり、高分子の光劣化が促進されることが知られており¹⁷⁾、これらの効果を積極的に活用していく必要がある。

(1)劣化促進剤¹⁸⁾(FeCl_3 , $\text{Fe}(\quad)$ acetylacetonate, $\text{Fe}(\quad)$ -2-hydroxy-4-methylacetophenoneoxime 等), ラジカル発生剤 (N-フェニルグリシド等) と光増感剤の組み合わせと添加量を検討し、退色促進効果をさ

らに進める。

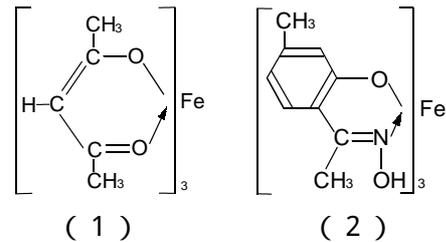


図25 金属錯体

この他、Ti や Zr 錯体と置換ベンゾフェノンを併用すると光劣化を著しく促進する報告⁷⁾もある。

(2)池田らの研究¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾で、ピリ(図26)を光増感剤とする2,4-位にメチル基を持つNPC (NDMPG) が、光分解性が非常に高いと報告され、これらの効果を試してみる。

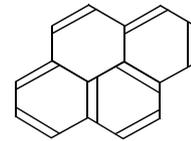


図26 pyrene(benzo「d,e,f」phenanthrene)

(3)表面から深さ方向への劣化進行(縦方向でのスライス写真による確認)を詳細に検討することにより、厚みの影響(効果)を調べる必要がある。これは、劣化時間は製品厚みによって変化するためであり、例えばPPの場合、0.5mm厚みでの値を基準として、1mm厚みで1.3倍、2mm厚みで1.5倍を実際の製品での劣化時間とされている²²⁾。

(4)今回実施していない顔料添加量の影響についても検討が必要である。

5. まとめ

- (1)光増感剤の単独使用では退色効果が小さい。
- (2)複数色による積層方法を工夫することにより、明確な色変化を起こすことができる。
- (3)視覚による色変化は、色差計の値に現れるが、その値のみで性能を比較することは困難である。
- (4)有機フォトクロミック材料は、劣化検知には適さない。

(5)検知フィルムの色変化をポリエチレン材料の機械的強度の低下に結び付けるには、積層方法と厚みを調節する必要がある、色変化時期をある程度前後に変えることは可能である。。

(6)UHMWPE は、他のポリエチレンに比較して意外にも光劣化を受けやすい。

(7)光増感剤とラジカル発生剤の組み合わせで光分解性が非常に高いという報告があり、本研究での利用で効果が期待できると考えられる。

謝辞

この研究を実施するにあたり、ご指導いただいた滋賀県立大学田中皓教授、および北陸先端科学技術大学院大学新田晃平助教授に深謝いたします。

文献

- 1)旭電工業株式会社,アデカブ プラスチック用添加剤概要
- 2)大日精工業株式会社,会社案内(プラスチック顔料)
- 3)ア・ブ・ラック株式会社,製品カタログ(蛍光顔料)
- 4)宮川栄一:平成 10 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告書
- 5)宮川栄一:平成 11 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告書
- 6)宮川栄一:平成 12 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告書
- 7)大澤善次郎,高分子材料の長寿命化と環境対策,シーエムシー
- 8)詫摩啓輔,わかりやすい機能性色素材料,工業調査会
- 9)西久夫,色素の化学インジゴからフクロシアニンまで,共立出版
- 10)(社)日本ガス協会,ガス用ポリエチレン管技術資料,平成7年6月
- 11)(社)日本ガス協会,「ガス用ポリエチレン管」の道路埋設について
- 12)田中,宮川,新田,中谷:第47回高分子学会年次大会, -6-06
- 13)田中,宮川,新田,中谷:第47回高分子討論会, Pc045
- 14)宮川,田中,新田,中谷:高分子学会 1998 年度高分子の崩壊と安定化研究討論会要旨集
- 15)宮川,新田,中谷:マテリアルライフ学会 第11回研究発表会
- 16)大澤善次郎,高分子の劣化と安定化,武蔵野クイイト
- 17)大澤善次郎,高分子の光安定化技術,シーエムシー
- 18)WOLFRAM SCHNABEL,POLYMER DEGRADATION -Principles and Practical Applications-
- 19)池田真吾,村田滋,多環状芳香族炭化水素を増感剤とする N-フェニルグリシンの誘導体の光分解機構,第51回有機反応化学討論会,L60
- 20)池田真吾,村田滋,ピレンを増感剤とする N-フェニルグリシンの増感光分解反応と光重合開始剤への応用,2001 光化学討論会,3P56
- 21) Shingo Ikeda, Shigeru Murata, Kunihiko Ishii, and Hiro-o Hamaguchi, Mechanistic Studies of the Pyrene-Sensitized Photodecomposition of N-Phenylglycine, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.73No.12(2000)
- 22)西原一,高分子の長寿命化技術,シーエムシー

環境感応性高分子材料の開発研究

- 外部刺激応答性を付与した高分子材料の開発に関する研究 2 -

繊維・有機環境材料担当 那須 喜一

要旨 自ら劣化を検知する機能を目指し、樹脂の外部からの刺激に対する応答が期待できる材料として、カーボンブラックを含有したポリエチレン材料を取り上げ検討を行った。その結果、熱劣化については抵抗値の上昇が、耐候性劣化については、抵抗値の低下が確認された。さらに研究を進める必要はあるものの、劣化の度合いについて検知できる可能性が確認出来た。

1. はじめに

現在の生活に必要な不可欠となっている、汎用樹脂、エンジニアリングプラスチックなどは用途が増え続けている。汎用材料は、海外メーカーとの価格競争も厳しく、いずれはエンジニアリングプラスチックも同じような状況を迎える可能性もある。ただ樹脂を使うだけでなく、より多機能な材料として改良することが必要と考えられる。一方、現在の高分子材料については、導電性高分子などを始め機能性の高いものが開発されている。しかし、これらの用途は、限られた小型電気部品などが多く、構造材への利用などは、まだ進んでいないものと考えられる。現在でも、材料の耐久性や劣化の程度を調べるには、目視などの検査や種々の機器や人手を使つての検査を必要とする。もし材料自体がセンシング機能を持ち、自己の状態を外部に知らせることが出来れば、沢山のセンサーを材料に取り付けなくても、コンピュータなどによる自己診断が可能になる。このような材料はインテリジェント材料、スマート材料などと呼ばれる新しい材料の一つとして今後重要になるものと考えられる。ここでは、このような材料を開発する第一歩として、安価でより身近な材料を利用して、自己検知機能を実現するための基礎研究を行った。

2. 実験

2.1 試料

使用した樹脂は、ポリプロピレン樹脂(以下 PP と略す)：添加剤のない SPP と旭化成工業のノバックを用いた。添加剤には、三菱化成製導電性カーボンブラック#3350B を用いた。

2.2 熱融解混合による樹脂とカーボンブラックとの複合化

混合には、(株)東洋精機製作所製混練用ミキサー R100H を使用し、温度 190℃、樹脂の 90% を投入と混練に 5 分間、カーボンブラックの投入と混練に 5 分間、残りの樹脂 10% を投入後、10 分間混練して、テクノサプライ(株)製卓上型ホットプレスで板状に成型後、水冷冷却板で冷却した。

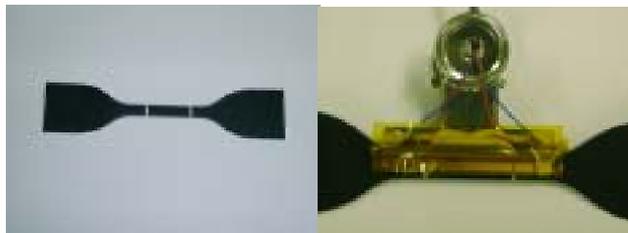
2.3 フィルム成形

フィルムは、テクノサプライ(株)製卓上型ホットプレスを使用し、板厚を揃えるため、混合樹脂を金属製の 0.2mm のスペーサーを用いて厚み 0.2mm のシート状に成形した。

2.4 抵抗測定および試料

抵抗の測定の測定用試料は、2.2 で作成した板を、JISK7113 プラスチックの引張試験方法のダンベル型 2 号試験片(平行部の幅 6mm、同長さ 33mm)の打ち抜き刃でプレスによる打ち抜きを行った。接触抵抗をなくすための電極は、作製したダンベル片の中央平行部に 20mm の間隔で

銀ペーストにて作成した。抵抗の測定は試料片の銀ペースト部分に接点があると同時に、押し付け力が一定になるように、金属製のクリップを改良して、2端子法と4端子法が可能なプローブとした。測定は23において、測定装置は、株式会社アドバンテスト製デジタル・マルチメータR6552を用いて測定した。



2.5 熱劣化試験

樹脂が通常の使用をされている場合は、常温での酸化劣化が主な劣化と考えられることから、これを加速する意味と加熱環境で使用される場合の劣化を想定して、加熱環境下での試験を行った。装置は、真空断熱槽にヒーターを入れ温度調節器で80の温度に設定し、エアーポンプと流量計で送風量を調節出来るようにし、槽中の空気が1回/時間の割合で置換するような流量とした。

2.6 耐候性試験

メタルハライドウェザーメータ M6T を用いて照射エネルギー 2000W/m²、湿度 50%、15 分中 5 秒のイオン交換水の噴霧というサイクルを 4 時間、湿度 100%、暗黒を 4 時間のそれぞれを交互に行うというサイクルで、200 時間行った。

3. 結果および考察

3.1 熱劣化の影響

熱劣化により、カーボン未添加の SPP が著しく劣化している。酸化防止剤などが入っている可能性の高い NOV については、若干黄色みがかってはいるが、割れなどは発生していない。SPP については、1500 時間後には白化、しぼろぼろに割れてしまっていた。しかし、カーボンの入ったものについては、外見は特に大きな変化は見られず、カーボンの有無で明らかな違いがあった。カ

ーボンの入った試料について、その抵抗値の時間による変化を示したものが図1である。初期の段階では、抵抗値が低下している、これは、結晶化が起こるなどしたために、カーボンが結晶の外へ出されるなど、カーボンが部分的に多く存在する個所が出来たなどの可能性が推測される。しかし、その後、抵抗値が上がっている。酸化などによる劣化が進行することにより、樹脂の分子鎖の切断などのために分子間隔が広がるなどの変化が起こったためかどうかについては、現状では分かっていない。

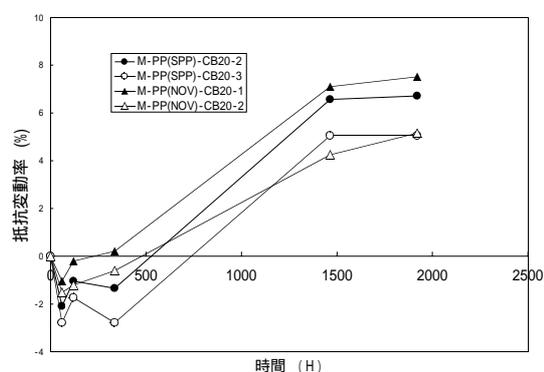
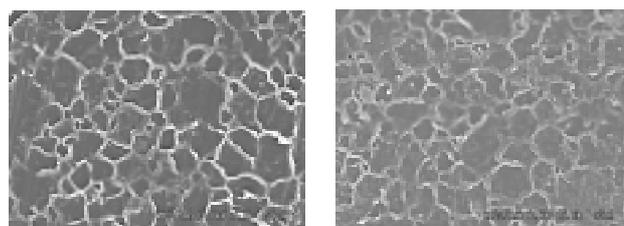


図1 熱劣化と抵抗値の変化

次に、その劣化の様子を確認するために、表面を電子顕微鏡で観察した。その結果が、図2であり、熱劣化させる前(a)と熱劣化させた後(b)とでは特に違いは認められない。



(a)未処理 (b)80 1,920 時間処理

図2 PP(SPP)の熱処理前後の表面

(電子顕微鏡：×1,000)

3.2 耐候性劣化の影響

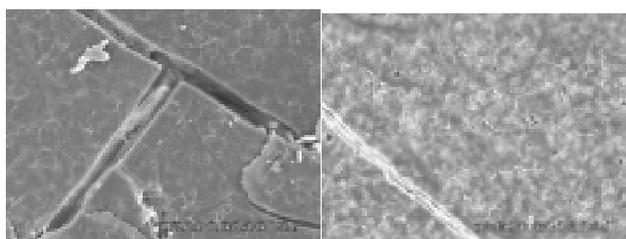
耐候性劣化の影響については、熱劣化と同じくカーボンブラックが入っていない試料は白化し、亀裂も入っており、劣化している事がはっきりと分かる。これに対して、カーボン入りの試料は、表面の光沢がなくなったかと思われる程度で、特

に目立った劣化は見られなかった。図3に、劣化前後の試料の抵抗値とその変動率を示す。-6~-8は試料番号であり、試料のばらつきはあるものの、劣化試験後は、抵抗値が下がっている事が確認された。これは、劣化によつての変動が、3.1と同様、最初に熱により抵抗値が下がったのか、現状では確認できていない。

	劣化前 ()	劣化後 ()	変動 (%)	平均
SPP CB20% -6	569	516	-9.3	
SPP CB20% -7	469	438	-6.6	
SPP CB20% -8	444	410	-7.7	-7.9
NOV CB20% -6	453	440	-2.9	
NOV CB20% -7	429	415	-3.3	
NOV CB20% -8	457	428	-6.3	-4.3

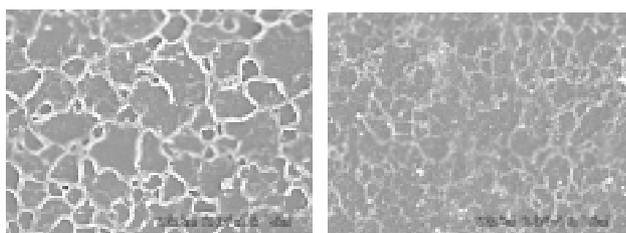
図3 耐候劣化と抵抗値の関係

劣化している表面の違いを、顕微鏡で観察した結果が図4である。先ほどの未処理の表面とは大きく異なり、カーボン未添加のPPは無数の亀裂が発生している(a),(b)、カーボンの入ったものは、(c)のように、あまり大きくは変わらないが、(d)のように表面が削れているものもあり、劣化が進んでいるものと考えられる。



(a)SPP CB 未添加

(b)NOV CB 未添加



(c)SPP CB20%

(d)NOV CB20%

図4 耐候劣化後の表面状態

(電子顕微鏡：×1,000)

4. 今後の課題

本研究では、加熱により抵抗値が下がっているが、結晶化度などとの関係を明らかにする必要があり、密度や熱分析などを用いて、結晶化度を測定する予定である。また、劣化と抵抗変化との関係についても、検討予定である。

5. まとめ

カーボンブラック添加 PP 樹脂について、以下のようなことが判明した。

- ・熱により抵抗値は、結晶化などによると考えられる急激な低下の後、熱劣化のためか徐々に高くなっていく。
- ・耐候劣化によつても、抵抗値は変化する。
- ・熱劣化した樹脂の表面は特に変化はないが、耐候性劣化では、表面が削れていた。

廃棄タンパクを活用した複合材料の開発（１）

（PVA／セリシンブレンドプラスチックの開発研究）

繊維・有機環境材料担当 三宅 肇

高強力高弾性で生分解性を持つポリビニルアルコール（PVA）とセリシンのブレンドプラスチックを射出成型により作成し、その構造と物性について検討した。

セリシン含有率が2wt%の場合、応力、歪みは増加した。セリシン含有率が5wt%の場合、応力、歪みは低下するが、10wt%以上になると再び増加した。セリシンのFT-IRスペクトルでは、 β シート構造に起因するアミドI吸収帯（ 1620 cm^{-1} ）が観察されたが、ブレンドプラスチックはランダム構造に起因する同吸収帯（ 1652 cm^{-1} ）が観察された。一方セリシン含有率が30wt%になると、両吸収帯が観察された。さらに、セリシン含有率が10wt%から $\tan\delta$ の結果に新たなピークが出現することから、セリシン含有率が10wt%程度からPVAと相分離したセリシンが存在し、このセリシンの塑性変形が歪みと応力に影響をおよぼすと考えられる。また、セリシン含有率が2wt%程度の場合、PVAと特異的な相互作用がおこっていると予想される。

1. 緒言

シルクタンパクの一種であるセリシンの構造や物性は古くから研究が行われており(1-5)、様々な知見が得られている。工業材料としては高価であるため、繊維加工や化粧品の一部に用いられている程度にとどまっているが、近年、精練廃液からの回収技術や有効利用に関する研究が盛んに行われており、汎用化が期待されている。

ポリビニルアルコール（PVA）に関しても古くから研究が行われており(6)、生分解性を有することが知られている。工業材料としては、ビロン繊維をはじめ接着剤やフィルム、製紙分野で広く用いられている。しかし、融点や熔融粘度が高いことから熔融成型が困難であり、汎用的なプラスチックとしての用途展開はほとんどない。PVAは高強力高弾性材料にすぐれており、さまざまな用途への応用に有望な材料である。そこで最近我々は、分子量およびけん化度が低いPVAを用いて検討を行い、射出成型に成功している(7)。

一方、セリシンとPVAのブレンドに関する報告は医用材料の分野で多く見られる(8-11)。王ら

は、固体膜や含水ゲル膜およびゲル紡糸繊維の物性と構造について検討し、セリシン含率が低い場合、PVAとのインタラクションにより物性が向上することを明らかにしている。また、セリシンをブレンドすることにより、土中におけるPVAの生分解速度が向上することも明らかにされている。

本研究は、PVAとセリシンのブレンドに関して熔融成型によってプラスチックサンプルを作成して、その物性と構造を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

PVAは、日本合成化学工業(株)製ゴーセノールGL-05（重合度500、けん化度86.5～89.0mol%）をそのまま用いた。セリシンは、特許に出願中の方法により得たものを用いた。セリシン分率0～20wt%でPVAと混ぜ合わせた水溶液を、105℃のオートクレーブ中で溶解後、さらに90℃下で1時間攪拌して均一なブ

ブレンド水溶液を得た。この水溶液を100℃の乾燥器で乾燥後、得られたブレンド物を粉砕、ペレット状にした。

射出成型は、日精樹脂(株)製PS60E9ASE射出成型機を用いて行い、熔融温度205℃、型締め圧力60 t o nの条件で、ダンベル状(JIS規格2号)の試料を作成した。

2. 2 プラスチック表面の観察

日立(株)製走査型電子顕微鏡S-3000Nを用いた。サンプルを金ターゲットで蒸着後、加速電圧5 Ke Vで観察した。

2. 3 含水率

含水率は、1式から求めた。

$$\text{含水率 (\%)} = (W_w / W_d - 1) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 W_w は25℃の環境試験器(ヤマト科学(株)製PR3KH)に48時間放置後の重量、 W_d は105℃の真空乾燥器で48時間乾燥時の重量である。

2. 4 重量損失

吸湿および吸水による重量損失は、2式から求めた。

$$\text{重量損失(\%)} = (1 - W_2 / W_1) \times 100 \quad (2)$$

ここで、 W_1 は吸湿および吸水前の絶乾重量、 W_2 は吸湿および吸水後、105℃の真空下で120時間乾燥後の重量である。吸湿は25℃、RH95%の環境試験器に48時間放置した。

2. 5 X線回折

X線回折パターンは、理学電機(株)Rint2000、CuK α 管球を使用して、ステップ角度1°(2 θ)/min、回折範囲2 θ =5°-60°で測定した。実験には、プラスチックを10 μ m程度に粉砕した微粉末を用いた。

2. 6 引っ張り試験

引っ張り試験は、インストロン試験器(インストロンジャパン(株)製)を用いた。試料は標準状態

下(25°RH55%)に48時間放置後、実験に供した。引っ張り速度は20 mm/minである。

2. 7 FT-IR

(株)島津製作所製FT-IR(AIM8000)を用いて、ATR法により分解能1 cm⁻¹、積算回数100回、波数範囲1400~1800 cm⁻¹で測定を行い、得られたスペクトルはATR補正を行った。

2. 8 DSC

理学電機(株)製TAS2000を用いた。10 μ m程度に微粉砕したサンプルを乾燥後、アルミパンに封入し、30℃から320℃まで昇温速度5℃/minで測定した。

2. 9 動的粘弾性損失率(tan δ)

RH社製動的粘弾性損失率測定装置を用いた。プラスチックサンプルの両端を薄く削りセットした。周波数104 Hz、昇温速度は5℃/minとした。

2. 10 土中分解性

高島郡の糊付け工場敷地内で採取した土中に試料を埋めたプランターをセンター内の屋根下に設置し、定期的に散水を行った。

3 結果と考察

3. 1 セリシンブレンドによる表面形状の変化

図1に、各セリシン分率のサンプル表面のSEM写真を示す。セリシン分率5%程度まで表面形状にほとんど差は見られない。しかしセリシン分率10%程度から表面に微細な空隙や亀裂が観察される。王らはPVAとセリシンのブレンド溶液をキャストして得た含水ゲルを用いた実験から、セリシン分率17wt%程度以上では相分離することを推察している。本サンプルでは、セリシン分率が10wt%程度以上になるとPVAと相溶せず、これにより成型時に空隙や亀裂を生じさせることが考えられる。

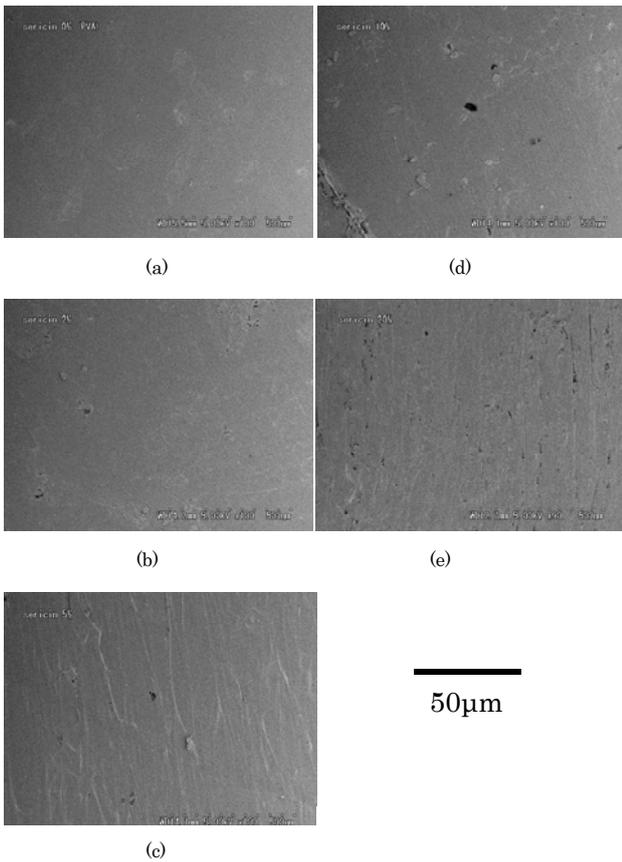


図 1. プラスチック表面の SEM 写真： セリシン含率 (a)0wt%, (b) 2wt%, (c)5wt%, (d)10wt%, (e)20wt%.

3. 2 ブレンドプラスチックの水分特性

図 2 に、各セリシン分率のサンプルおよびセリシン粉末の等温吸着曲線を示す。各サンプルとも RH 50% 付近から含水が見られ、RH 80% 付近から急激に含水する。セリシン粉末はプラスチックサンプルよりも大きな吸湿性を示しているが、これはサンプル形状の影響が大きいと考えられる。飽和湿度下の含水率はほぼ等しいにもかかわらず、セリシン分率が増加するに従い含水率は僅かに低下している。1 項で述べたように、セリシン分率が増えるとサンプル表面に空隙や亀裂が見られ、サンプルの表面積が増えるにもかかわらず含水率が低下していることは、ブレンドによって PVA の吸湿サイトが減少したと言える。ここで図 3 に示す様に、セリシン分率 10% 以上のサンプルは、RH 50% 付近から溶出と思われる重量減少が見られる。このとき溶出率は RH 80% 付近から増加しており、等温吸着曲線の傾向と一致している。以上の結果から、セリシン分率 10

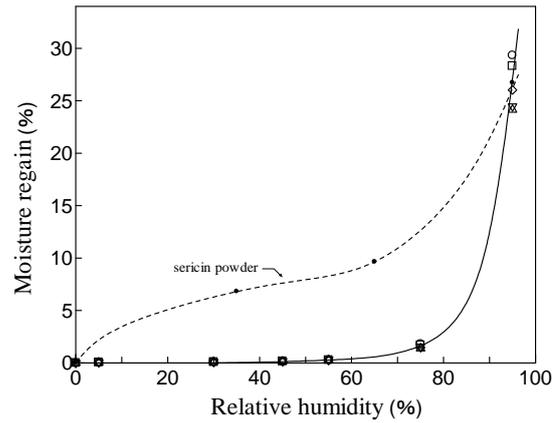


図 2. 各セリシン分率の等温吸着曲線 : ○ 0%, □ 2%, ◇ 5%, △ 10%, ▽ 20%.

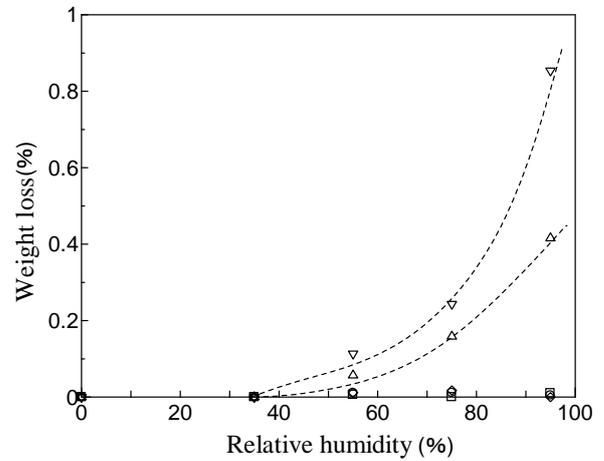


図 3. 吸湿環境下の重量損失 : ○ 0%, □ 2%, ◇ 5%, △ 10%, ▽ 20%.

%程度までのセリシンは、その大部分が PVA と相溶しており、これが原因で含水率は低下する。また、この状態のセリシンはコンプレックスの形成により吸湿レベルでは溶解しにくい。これ以上の分率になると、PVA と相分離したセリシンが存在し、これが吸湿により溶出すると考えられる。この考察は 1 で述べた考察を支持している。しかし吸湿による重量損失率は 1% に満たず、セリシン分率 0% 時と 20% 時の含水率の差に比べて十分小さい。このことは、セリシン分率の増加による含水率の低下は、相分離したセリシンの溶出による重量減少の影響ではないことを示しており、王らが述べているようにセリシン分子が PVA 非晶部分とコンプレックスを形成することにより含

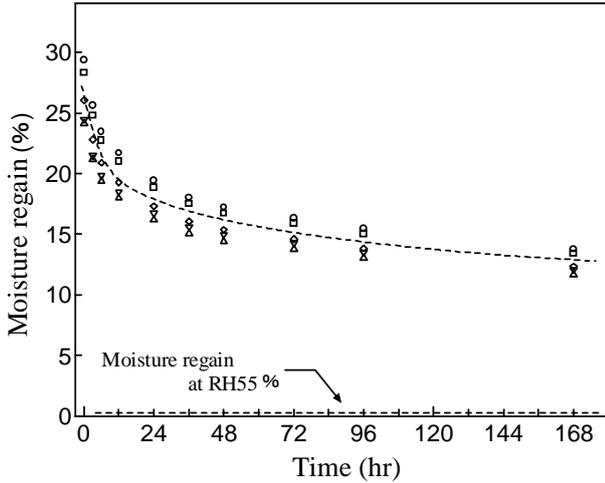


図 4. 標準状態における水分放出量

: ○ 0%, □ 2%, ◇ 5%, △ 10%, ▽ 20%.

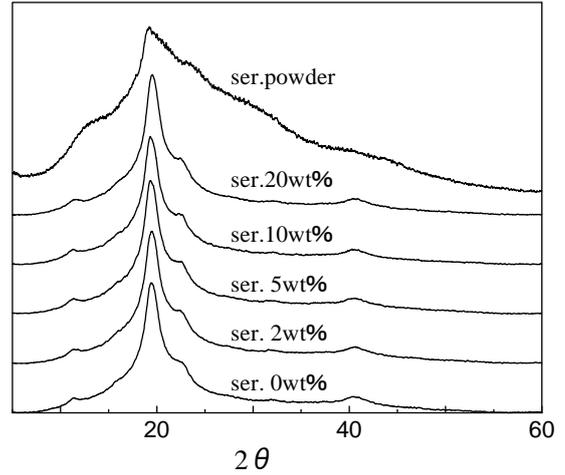


図 5. ブレンドプラスチックの X 線回折図

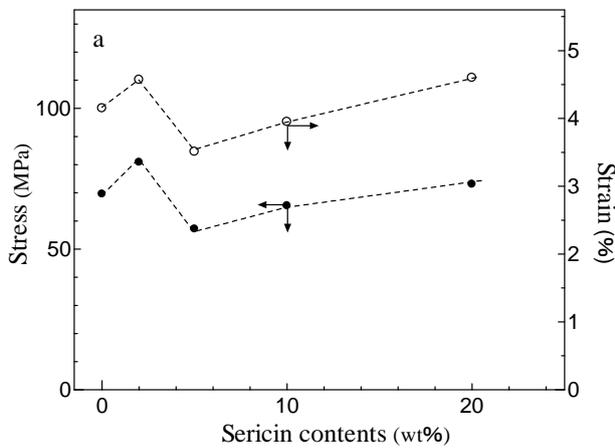
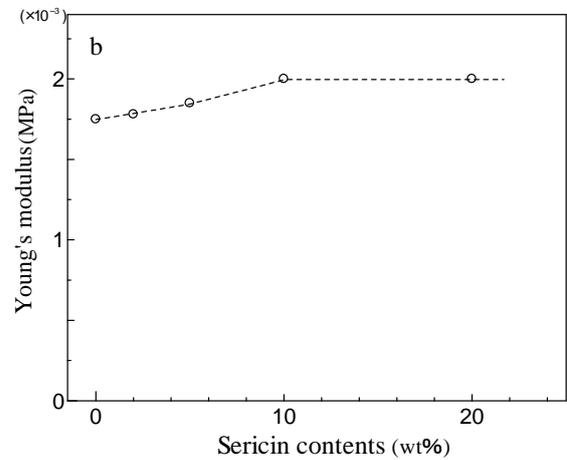


図 6. (a)セリシン含率による応力、歪みの影響



(b)セリシン含率によるヤング率の影響

水量が低下した可能性が高い。

図 4 は RH 95% 下で吸湿された水分の放湿の様子を示す。室温下に放置後 24 時間程度までは急減に放湿するが、その後は僅かに放湿するだけで平衡状態に近づき RH 55% 時の含水率には戻らない。また、実験項で述べたように RH 95% で吸湿後、絶乾状態に達するまでに長時間を要したことから、ブレンドプラスチックは吸湿した水分を放しにくいことがわかる。セリシン分率に関わらず放湿曲線の形が等しいことや、PVA の可塑剤に水やグリセリンが用いられることから、この特性は主に PVA によるものと考えられる。

3. 3 ブレンドプラスチックの物性と構造

図 5 に示すように、セリシンブレンドによる X

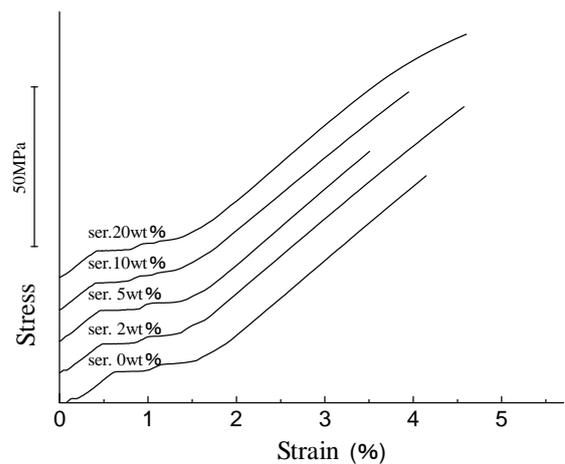


図 7. ブレンドプラスチックの S-S 曲線

線回折パターンの変化は見られない。これは、セリシンは主に PVA 非結晶部に影響を及ぼすことを示している。図 6 a および図 7 に各分率サンプル

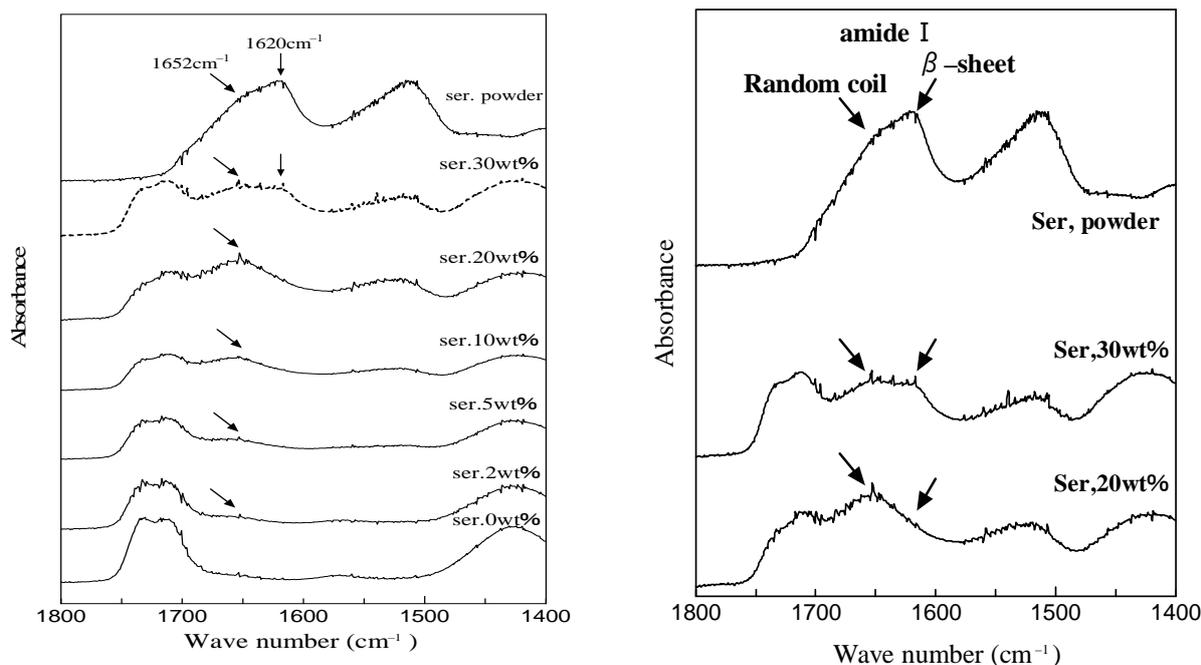


図 8. (a)、(b) FT-IR スペクトル

ルの切断応力、歪みの値と応力-歪み曲線を示す。応力と歪みはセリシン分率 2% で増加、5% で低下、その後再び増加しており、特異的な引っ張り物性を示している。セリシン分率 2% の物性増加は、王らの考察のようにセリシンと PVA 非晶部間のコンプレックスが、この付近で特異的に多く形成されている可能性が高い。しかし彼らの報告とは異なり、10% 付近から再び引っ張り物性は増加する。特筆すべきはセリシン分率 20% の SS 曲線は、破断直前で曲線の傾きに変化が見られることである。図 8 a に FT-IR の結果を示す。セリシンパウダーのスペクトルを見ると、 1620 cm^{-1} に高波数側にショルダーを持つ (1652 cm^{-1}) ピークが見られる。このピークは β シート構造のペプチド結合に帰属されるアミド I 吸収帯と見られることから (12)、セリシンパウダーは主に β シート構造であることがうかがえる。ここで、セリシン分率の増加と共に、ランダムコイル構造によると考えられる 1652 cm^{-1} のピーク強度が増加している。200°C で加熱前後のセリシン粉末の同吸収ピークの波数に変化が見られないことを確認していることから、セリシンは PVA とのインタラクションによりランダムコイル構造が増加することを示している。図 9 の

DSC 曲線を見ると、セリシンの影響と考えられる融解ピークの高温側へのシフトは、セリシン分率 10% まで見られると同時に、250°C 付近の分解が開始する温度は、セリシン含率の増加と共に高温側へシフトしている。さらに図 6 b に示すように、ヤング率もセリシン分率 10% まで僅かに増加している。(IR についてセリシン分率 5% 以下でアミノ基に起因する吸収ピークが観察されないが、融解ピーク温度やヤング率が変化していること、さらに 10% 以上で分子結合が示唆されていることから、分析限界を超える範囲で分子結合がおこっていると考えることが妥当であろう。) 以上の結果から、引っ張り物性や構造に対するセリシンの影響は、セリシン分率 10% 程度を境に異なっていると考えられる。すなわち、セリシン分率 10% 程度までは、セリシン分子が主に PVA 非晶部分に侵入してコンプレックスを形成することにより、セリシンは吸湿により溶出はしない (上述 2 項)。このときセリシン分率 2% 程度において、特に強固なコンプレックスが形成されている。これ以上になると過度のセリシンは PVA と相分離する。過度のセリシンは PVA と分離した状態で存在し、成型加工時に熔融樹脂の流動性を妨げ、サンプル表面に空隙や亀裂を発生

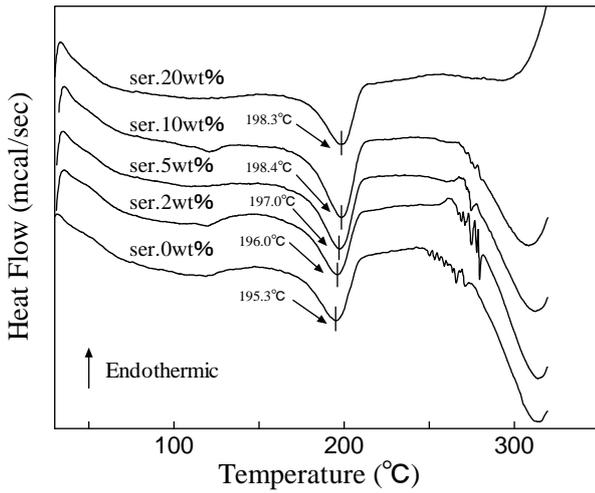


図 9. DSC 曲線

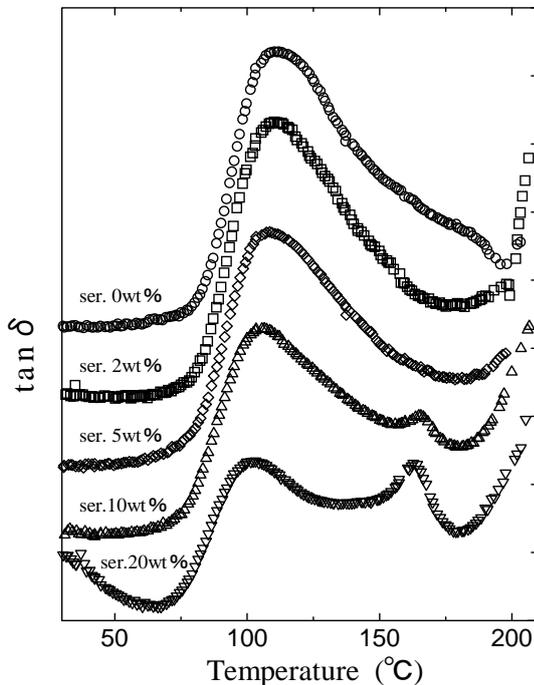


図 10 動的粘弾性損失率 (tan δ)

させる (上述 1 項)。また相分離したセリシンは吸湿により溶出する。図 8 b は、セリシン分率が 2 0 % 以上では射出成型が困難であるため、熱プレスを用いてセリシン分率 3 0 % でブレンドした試料の IR スペクトルである。セリシン分率 2 0 % では観察できなかった 1620 cm^{-1} の吸収ピーク、すなわちアミド I の β シート構造による吸収ピークが観察されている。これは、セリシン分率 1 0 - 2 0 % 程度までのセリシンが PVA とインタラクションをおこしていること、および高いセリシン分率になると PVA と相互作用をおこ



図 11 土中 6 ヶ月の分解の様子

さないセリシンが存在することを支持している。さらに図 1 0 の $\tan \delta$ の温度依存性に示すように、セリシン分率 1 0 % から 1 7 0 °C 付近に新たなピークが出現しており、この分率付近を境に相分離したセリシンが存在することを示している。セリシン分率 1 0 % 以上でみられる引っ張り物性の増加は、相分離したセリシンは (PVA よりも弾性率は低い)、歪み後半に塑性変形をおこして伸度増加をもたらし、これに伴って応力が増加すると考えられる。

3. 3 ブレンドプラスチックの土中分解性

図 1 1 に土中に 6 ヶ月間埋没後の写真を示す。セリシン分率が増加するに従って破壊の程度が大きく、さらに土の付着が多いことから分解が促進されていることがわかる。このことは、王ら述べるようにセリシンによる分解速度の増加が考えられる。しかしながら本試料は不溶化処理を行っていないことから、雨雪による水分溶解の影響も考えられるため、現在不溶性ブレンドプラスチックの分解性を実施中である。

参考文献

- (1) Katoh, N., Satoh, S., Yamana, A., Yamada, H., Fuwa, N., and Nomura, M. (1998a) Silk, protein, sericin, inhibits lipid peroxidation and tyrosinase activity. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **62**, 145-147
- (2) Katoh, N., Shoji, A., and Yamada, H. (1998b) Silk protein sericin as a new biomaterial. *Bio Industry*

- 15, 15-20 (in Japanese).
- (3)Katoh, N., and Sasaki, M. (2000) New physiological functions of sericin and its application for cosmetic and food. *Fragrance J.* **4**, 28-33 (in Japanese).
- (4)Komatsu, K. (1980) Chemical and structural characteristics of silk sericin. In *Zoku Kenshi no Kohzo* (N. Hojyo, ed.), Shinshu University, Nagano, 379-415 (in Japanese).
- (5)Tsukada, M., Magoshi, J., and Miyauchi, K. (1977) Glass transition and crystallization of amorphous silk sericin. *Kobunshi Ronbunshu* **34**, 71 (in Japanese).
- (6)Sakurada, I. (1985): "Polyvinyl Alcohol Fibers", p170, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.
- (7)Miyake, H. (2001) Biodegradability material using a scouring water, *Techno-News* **13**, Shiga, Japan (in Japanese).
- (8)Ishikawa, H., Nagura, M., and Tsuchiya, Y. (1987) Fine structure and physical properties of blended film composed of silk sericin and poly(vinyl alcohol). *Sen'i Gakkaishi*, **43**, 283-287 (in Japanese).
- (9)Wang, S., Goto, Y., Ohkoshi, Y., and Nagura, M. (1998) Structures and physical properties of poly (vinyl alcohol)/sericin blend hydrogel membranes. *J. Seric. Sci. Jpn.* **67**, 295-302 (in Japanese).
- (10)Wang, S., Goto, Y., Ohkoshi, Y., and Nagura, M. (1999) Structures and physical properties of polyvinyl alcohol/sericin blend hydrogel fibers. *J. Seric. Sci. Jpn.* **68**, 1-7 (in Japanese).
- (11)Wang, S.(1999) The application of the silk protein sericin to the new materials, Ph. D. Thesis, Shinshu University, Nagano, Japan.
- (12)Nakanishi, K., Solomon, P. H., and Furutachi, N., "Infrared Absorption Spectroscopy", Nankodo, Tokyo, 1993, P45

廃棄タンパクを活用した複合材料の開発（１）

（精練廃液からのセリシンの回収について）

繊維有機環境材料担当 脇坂 博之

絹織物製造工程時に廃棄されている廃液中からセリシンタンパク質の分離回収を行った。限外濾過による回収を試みたところ、廃液中の90%のセリシンが回収できた。

また、廃液中に含まれる不純物濃度は、限外濾過による溶液の濃縮倍率に反比例的に低減させることができた。

1. 緒言

絹織物に用いられる蚕由来の生糸は、フィブロインとセリシンと呼ばれる2種類のタンパク質から構成されている。

生糸の断面図から、2本のフィブロインをセリシンが被覆する形をなしていることがわかる。

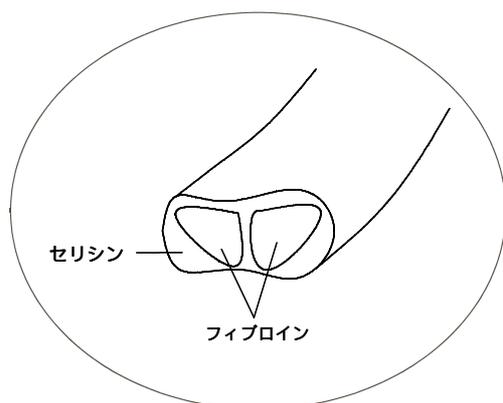


図1. 生糸の断面図

通常絹織物を製造する場合、生糸の20～25%を占めるセリシンは精練と呼ばれる行程で、アルカリ湯浴中で、取り除かれ廃棄されている。

当県の長浜では、縮緬を主体とする絹織物製造業が古くから発達しており、その製造時にセリシンを含んだ廃液が出され、処分されている。精練廃液はセリシンを含み、窒素分が多く高BODである。そのため、その廃液処理にかかるコストは非常に大きな負担となっている。

セリシンは、アミノ酸構成からセリンなどの水酸基を有するアミノ酸が多く含まれ、保湿性、生

体適合性に優れている事が報告され、近年では抗酸化性や美白効果などがあることも報告されている。

表1. セリシンのアミノ酸構成表

（単位：重量%）

Asp	19.3	Met	0.1
Thr	6.8	Ile	0.4
■	■	Leu	0.8
Glu	8.0	Tyr	3.5
Pro	0.4	Phe	0.5
Gly	11.0	Lys	4.0
Ala	3.4	His	1.3
Cys	0.9	Arg	4.2
Val	2.5		

こうした多くの機能性を有するセリシンは優れた有機材料としての利用が期待できる。

そこで、本研究では有機素材としてのセリシンの機能性に注目し、精練廃液に含まれるセリシンを限外ろ過法による分離回収を目的として研究を行った。

2. 精練排水について

通常、絹織物の精練には石鹼をはじめとする界面活性剤、アルカリ無機塩、漂白剤などが添加される。精練はこれらの薬品を溶かしたバッチ槽で、一定時間煮沸処理することで、セリシンの除去を

行う。そのため、精練廃液にはセリシンのほかにこれらの薬品が不純物として存在する。

3. 限外ろ過法について

限外ろ過は膜分離法の一つで、分子量が1000～30万程度の高分子を対象とした分離濃縮法である。本法を用いると精練時に含まれているイオン性物質や低分量物質などの不要分を除去しつつ目的物質であるセリシンを分離濃縮できるものと思われる。

限外ろ過膜には平膜・中空系などのいくつかのタイプが存在する。

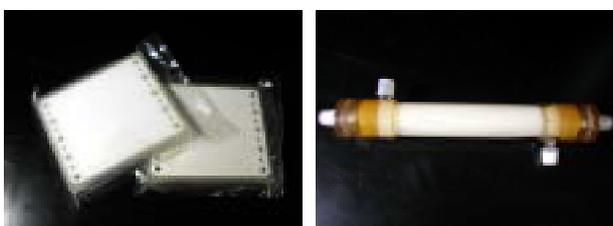


図2. ろ過膜の種類（左：平膜 右：中空系）

4. 実験

精練廃液の限外ろ過は、日本ミリポア（株）、ダイセン・メンブレン・システムズ（株）製の限外ろ過装置を用いた。

精練廃液の濃縮は、バッチ式で行い、初期廃液量20Lを2Lに濃縮させる系で行った。濃縮倍率は以下の式で表されるので、本系の濃縮率は10倍である。

濃縮倍率（X）＝

$$\text{初期原液量} / (\text{初期原液量} - \text{全透過液量})$$

また、精練廃液中に含まれるセリシンおよび不純物の定量は、セリシンについてはケルダール法による窒素定量を、界面活性剤については工業廃水試験法（JIS K0102）、アルカリ分、漂白剤については滴定法を用いて行った。

5. 結果

5.1 精練廃液の透過量について

一般に限外ろ過における膜の性能評価に透過流

速を用いる。透過流速は単位面積単位時間あたりに膜を透過する液量のことを指し、以下の式により計算する。

透過流速（LMH）＝

$$\text{透過液量 (L)} / \text{測定時間 (Hr)} \times \text{膜面積 (m}^2\text{)}$$

本実験系での透過流速に対する時間の関係を図3に示す。

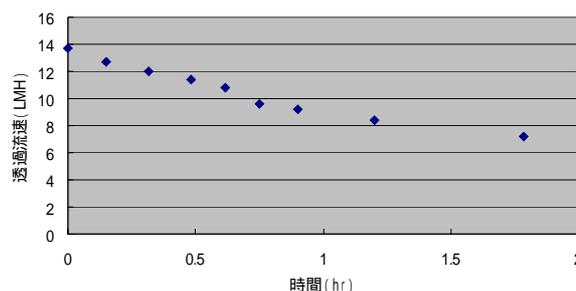


図3. 透過流速と時間の関係

透過流速は時間経過とともに低下していることから、ろ過膜面状にタンパクのゲル膜や微粒子等の汚れの層の付着が考えられる。

また、透過流速と濃縮倍率の関係について検討した。

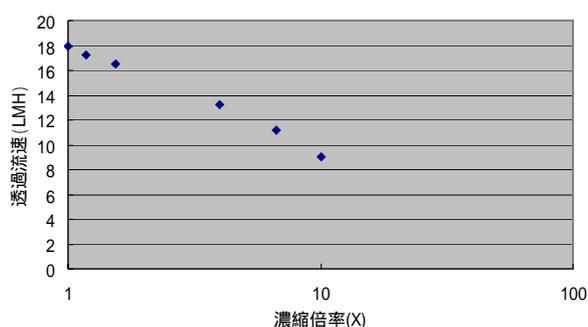


図4. 濃縮倍率と透過流速との関係

図4は横軸に濃縮倍率（対数目盛）、縦軸に透過流速（リニア目盛）をとったものである。本実験系ではほぼ線形的な関係が得られている。

5.2 セリシンの回収量および不純物について

本実験系で、ろ過前後のセリシンおよび不純物の定量を行った。

各成分の濃度はそれぞれ、ろ過前は20L中の、ろ過後は2L中の濃度を示す。

参考文献・図書

- 1) 絹の科学 皆川基 著
- 2) 続絹糸の構造 北條舒正 著

表2. セリシンおよび不純物の濃度

	ろ過前	ろ過後
セリシン	1.2 %	11 %
界面活性剤	<0.01 %	<0.01 %
アルカリ分等	0.6 %	0.6 %
浮遊物質 (SS)	0.15 %	1.5 %

表より限外ろ過の前後で、濃縮率10倍で、セリシンはほぼ10倍に、不純物は1/10にと濃縮倍率に反比例的に低減できた。

またろ過膜のセリシンに対する阻止率は下記の式により計算し、83.3 ~ 91.7 %となった。

$$\text{阻止率 (R)} = (1 - \text{透過液濃度} / \text{濃縮液濃度}) \times 100$$

このことから、今回の系で、不純物を低減させ、非常に効率よくセリシンを濃縮回収できることがわかった。

しかし、浮遊物質については表をみてもわかるように濃縮倍率に比例的に増加している。これは水に溶けない粒子状物質がろ過膜を透過せず濃縮液側に残るため、この点については前ろ過などの処理が必要になってくると思われる。

6. まとめ

精練廃液からのセリシンの回収を行うために、限外ろ過による濃縮回収法を試みた。廃液に含まれる不純物は、濃縮倍率に応じて反比例的に低減させることができた。

7. 今後の課題

得られたセリシンについて、その分子量などの物性や、先に述べた様々な機能性の有無について実験を行っていく必要がある。

有機系廃棄物の再資源化リサイクル技術の活用研究（共同研究）

北陸先端科学技術大学院大学 新田 晃平
滋賀県東北部工業技術センター 宮川 栄一

要旨 県内プラスチックメーカーが環境への負荷を低減するため、現在の技術では廃棄（燃焼）処分以外に有効な処理方法がない、いわゆる”団子・モチ”といわれる塊状プラスチック廃棄物の有効利用を図るため、再資源化するための基礎および応用研究を北陸先端科学技術大学院大学に委託した結果、ステレオブロック PP を添加することにより、機械的物性を回復させることが分かった。センターでは PP 製造メーカー、成形メーカーお互いの廃棄物を利用することにより力学的性質が向上することを実証し、廃棄物をリサイクル活用できる可能性があることが分かった。

1. はじめに

循環型社会形成推進基本法および改正リサイクル法が施行され、リサイクル、リデュース、リユースが義務づけられるなど排出者である企業の責任が一段と重くなってきており、早急に実効ある対応が求められている。特にプラスチック企業から排出される廃棄物の削減および廃棄物資源として有効利用を図ることが求められている。

このため、中小のプラスチック産業界から排出されるプラスチック廃棄物に注目し、これらの再資源リサイクル化を目指した研究事業に取り組み、成果が具体的なリサイクル商品づくりの土台となることを目的に研究事業を行った。

2. 事業内容

2.1 有機系廃棄物の再資源化共同研究

産学官連携によりリサイクル技術を効果的に普及するため、委託研究で得られた成果を利用し、センターの設備を使用して企業に技術移転する。

2.2 リサイクル実証化研究会

三者が実用化に向けた課題や問題点を検討しながら、実証化のため試験や評価を行う。

実用化に向けた問題点の検討を行う。

試作品を製作し、必要な物性試験を行う。

勉強会や情報収集を行う。

2.3 企業のリサイクル支援指導事業

個別企業のリサイクル事業への取り組みに対し、外部専門家を招聘して適切な指導を行い、企業のリサイクル支援を行う。（リサイクル相談会）

以上3つの事業を行うことにより、従来廃棄物として捨てられていた資源がリサイクルによる再利用が可能となり、中小企業の製品づくりに対してライフサイクルを含めた「ものづくり」の発想転換と企業の環境対応推進への足がかりを築くことができる。また、環境研究を行うことにより滋賀ならではの産業技術の情報発信を強化できるのではと考えられる。

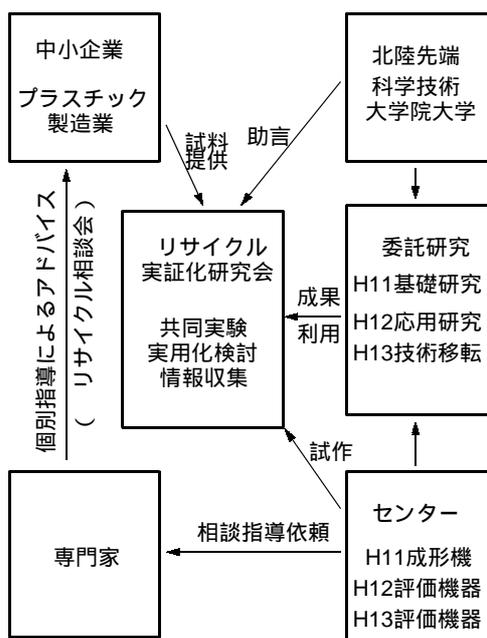


図1 研究事業概要図

3 委託研究の内容

北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科の新田晃平助教にテーマ「有機系廃棄物の再資源化研究」について、下記の研究を委託した。

- 平成11年度（基礎研究）

- 廃棄物分離精製技術
- 製品化のための成形技術
- 再生品の物性評価技術

- 平成12年度（応用研究）

- リサイクル PP から高配向試料を作製する技術
- リサイクル PP 中の色素添加物の不純物除去技術
- リサイクル PP の力学的強度の改善技術

4 研究結果

4.1 北陸先端科学技術大学院大学委託研究

「廃棄物分離技術，製品化のための成形評価技術，高配向化技術，力学的強度の改善技術」について研究した結果，特に力学的強度を大幅に改善できる方法が見い出せた。

県内成形メーカーより提供されたフィルム状ポリプロピレン廃棄物（i-PP）と大学で純粋に合成した Ziegler 触媒ステレオブロックポリプロピレン（Z-sbPP）を，種々割合で熱キシレンで溶融ブレンドし，メタノールで再沈，乾燥した試料からフィルムを作製し引張試験による物性評価を行った。

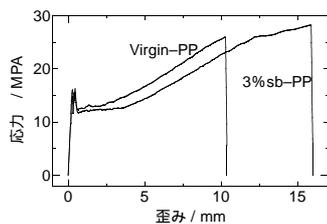


図2 sb-PP 添加効果

sb-PP の添加により，耐衝撃性の指標となるタフネスおよび極限歪みが大きく向上することが確認できた。

4.2 工業技術センターでの実証実験

県内成形メーカーより提供された塊状ポリプロピレン廃棄物（i-PP）にステレオブロック構造を多く含むと考えられる大手ポリプロピレンプラントより排出されているゴム状廃棄物（sb-PP）を使用した混練試料で物性を評価した。



団子廃棄物（i-PP）



ゴム状廃棄物（sb-PP）

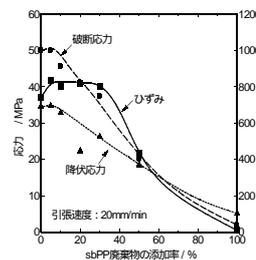


図3 sb-PP 添加効果

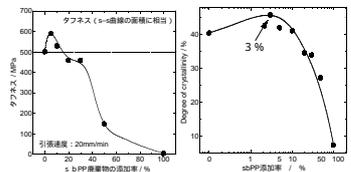


図4 sb-PP 最適添加比率

sb-PP の添加により破断応力の増加とともに，伸びが大幅に増加し，大学の研究結果を実証した。

5. まとめ

ポリプロピレン廃棄物に，ステレオブロックポリプロピレン（i-PP 成分 + a-PP 成分）を一定割合添加することにより，新品より力学的性質の向上したものが得られ，リサイクルの可能性が出てきた。

これは，製造メーカー・成形メーカーお互いの廃棄物を利用することにより，地球資源を最大限活用できる可能性を持っている。

6. 今後の課題

ポリプロピレンは汎用プラスチックであり，今後も幅広い需要があると考えられる。このため廃棄物は増大する傾向であり，これらリサイクルニーズに対応する必要がある。従って，廃棄物資源の有効利用を推進する上でこれらの技術が有効に機能できるシステムの形成が早急に望まれる。

よし苗定着資材の実用化研究

繊維・有機環境材料担当 浦島 開
高島支所 谷村 泰宏

平成10年度に当所で開発したヨシ苗植栽用資材に改良を加えるとともに生分解性繊維を使って資材の開発を行った。これらの資材を用い、(財)淡海環境保全財団の協力を得て琵琶湖岸において植栽実験を行った。ヨシ苗の定着率向上、資材の耐久性向上などを目的として実用化に向けて取り組んだ。植栽後数ヶ月の現時点では順調な推移を見せている。

1. 目的

椰子繊維のマットを使う方法を改良し、マット資材やヨシ苗の運搬費の軽減、マット植生期間の省略、植生マット在庫費の軽減、植生作業の負担軽減などを目標に平成10年度より資材の開発を行ってきた。今年度はさらにヨシ苗の定着率向上、資材の耐久性向上、資材のアンカー杭による固定法の改善を目的とし実用化に耐える方法を検討した。

2. 方法

2.1. 植栽方法

(財)淡海環境保全財団では、ポット苗を1年で育成し、これを椰子繊維マットに移植し引き続き1年後に琵琶湖岸等で植栽する。我々は開発した資材に、1年間育成されたよしのポット苗を現地で装填し植栽する方法とした。

2.2. 資材の改良点

苗の装填をスムーズに行うため、挿入部を大きくした。また、マット装填後の縫製処理を結束処理に変えて現場でも可能な方法とした。

資材の耐久性向上の観点から、原料にポリ乳酸繊維等を使用(従前は綿など天然繊維を使用¹⁾)した。原料はポリ乳酸繊維以外にも耐久性のいらない部分に、綿糸などを使用し、生分解性を特徴とした資材とした。また、使用原料糸を細くし軽量化にも努めた。

また、椰子繊維製マットは実績もあり定着率が高いことも容易に推察されるが、コスト面からは弱点となっている。そこで、このマットを使わない方法および資材についても検討した。

マットを固定するアンカー杭は、数年間の耐久性が必要であり、強く大きな波にも耐えるよう固定しなければならないことから、80cmの杭長さを設定するとともに資材固定のためのクロスバーを取り付けた。

2.3. 資材の設計

表1に示した6種類の試作を行った。

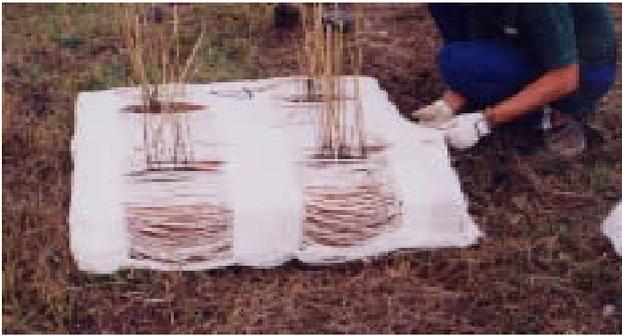
組織：たてよこ2重組織

素材：たて糸 ポリ乳酸繊維 10/4

よこ糸 表1のとおり

表1 資材のよこ糸

	使用素材
1	A社 ポリ乳酸繊維 10/4、綿糸 10/4
2	A社 ポリ乳酸繊維 1000d/2、綿糸 10/4
3	B社 ポリ乳酸繊維 20/8、綿糸 10/4
4	A社 ポリ乳酸繊維 10/4
5	A社 ポリ乳酸繊維 1000d/2
6	B社 ポリ乳酸繊維 20/8



2.4. マットを使わない資材の設計

椰子繊維マットを使わずに簡易によし苗を定植する方法やそのための資材を検討した。これは、2重織り組織を使った袋状織物で、よし苗装填部と固定用アンカー部を交互に配置した。120cmの織物巾によし苗を3株装填できるよう設計した。素材は、たてよこ糸ともポリ乳酸繊維(10/4)を使用した。

2.5. フィールド実験

(財)淡海環境保全財団の協力を得て琵琶湖岸2カ所(今津町、彦根市)で、開発資材6点とマットを使わない資材1点を使って植栽した。

植栽日:平成13年10月11日(今津町)

:平成13年10月26日(彦根市)

琵琶湖水位は今津町で-33cm、彦根市で-26cmであったが、何れもマット資材を水中に設置した。

図1 資材設置状況(今津)

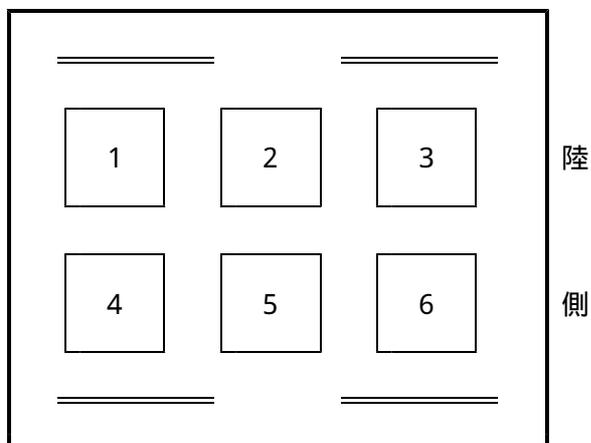
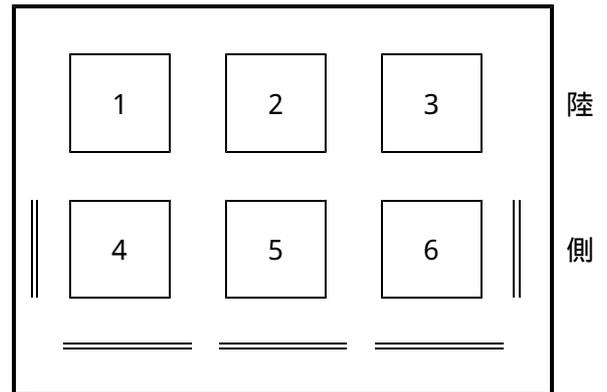


図2 資材設置状況(彦根)



3. 結果および考察

植栽設置した資材は、数ヶ月後の現在でもしっかりと固定していて、彦根分では砂が資材周辺に寄り集まってきている。

資材には、水中の微生物などが付着し以下の写真(彦根分、左から1、2、3ヶ月後)のような状況になっている。経過するごとに付着状況も進んできている。



植栽設置後、1ヶ月ごとに資材からたて糸(ポリ乳酸繊維 10/4)をサンプリングして強力、伸度を10回ずつ測定し低下率を算出した。その結果が、図3(今津)、図4(彦根)である。今津においては、2ヶ月経過までは、ほぼ初期状態を維持している。3ヶ月経過すると強力が低下しかけている。また、彦根においては、強力、伸度とも数%以内の変動であり初期状態を保持している。メーカーカタログによると土中埋め込み法では、強度は徐々に低下し、伸度は逆に徐々に増加していき、2~3年でほとんど分解される。今回は琵琶湖での実験であり微生物等が土中に比べ少なく、また冬場の時期であり分解も進みにくい状況にあると思われる。

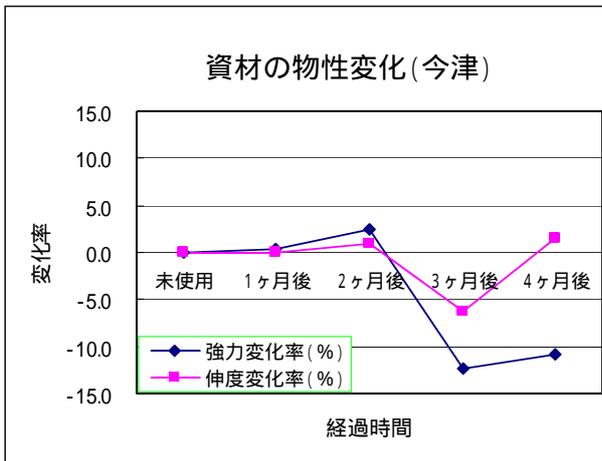


図3 資材の変化率(今津)

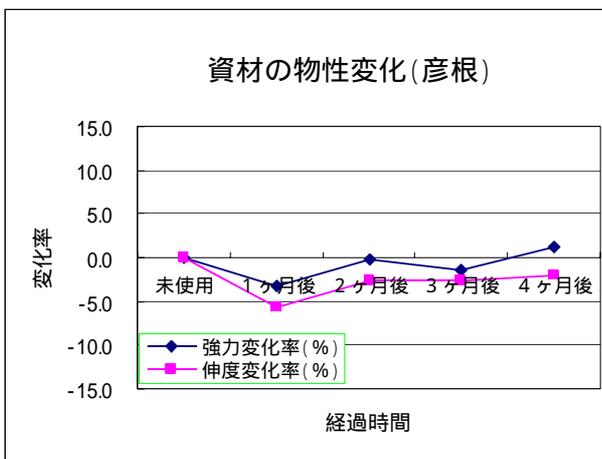


図4 資材の変化率(彦根)

4. まとめ

今年度、設計を改良するとともに、生分解性繊維を使いつつより耐久性のある資材を開発しフィールド実験を行った。よし苗定着に対する効果を見極めるには1～2年必要であるが、現在の時点では順調に推移していると思われる。使用している椰子マットは数年の耐久性があることが実証されている。繊維資材は、ポット苗が椰子マットに根を張りマットとよし苗が一体化するまでの間の耐久性が必要である。

一方椰子繊維製マットを使わない方法は、安価で簡易に植栽できる点がメリットであり、よし苗の定着率の向上が今後の課題である。

このように素材の分解過程やよし苗の定着について、引き続き調査していくこととする。

文献

- 1) 浦島 平成10年度研究報告 P14～15

織布工場における捨て耳処理の効率化

高島支所 吉田克己

捨て耳は革新織機で織物を作るときに必ず発生するが、中小零細企業ではその大部分は焼却処分されている。その時、1 m以内の切断が要求されるが、切り難く過重な負担になっている。これを、タテ糸とヨコ糸に分離する事によって、タテ糸は再度捨て耳のタテ糸として使用し、ヨコ糸は5 ~ 10 cm程度の糸の固まりにする事によってリサイクルがおこない易くするために、捨て耳分解装置の検討をおこなったところ、回転体で挟んで連続的に引き抜く方法が有効であった。

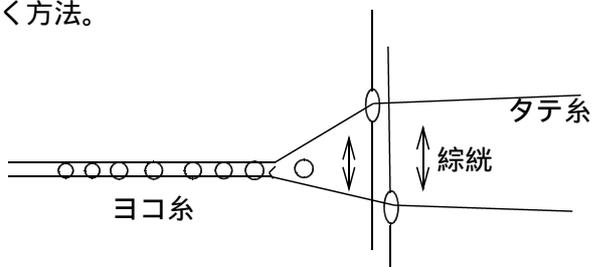
1. はじめに

捨て耳は一般的には絡み組織と平織などの組織で構成され、タテ糸は綿やエステル等のミシン糸や地タテ糸等を使い、ヨコ糸には地のヨコ糸が入る。そして、ヨコ糸はハサミや熱により切断され、生地と捨て耳が分離されている。これをタテ糸とヨコ糸に分解する方法を検討した。



2. 捨て耳分解機の試作

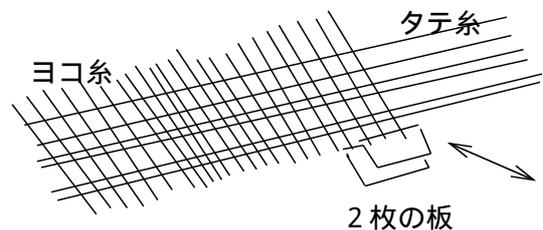
タテ糸を開口させることにより、ヨコ糸を取り除く方法。



ドビーと同じ考え方で、その逆に動かすことにより、プロアやブラシ等によって掻き取って除く。織機の回転がエアジェットルームの場合700rpmと早い場合、これに追従する装置を作ること

は高価になる。

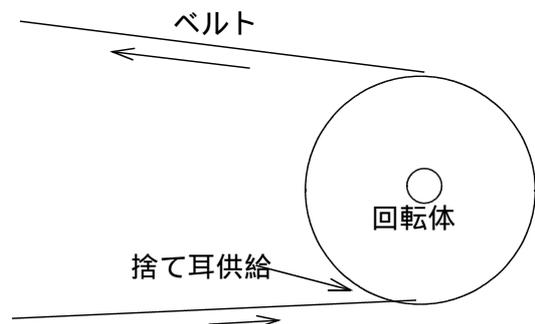
2枚の板でヨコ糸を挟み、引き抜く方法。



捨て耳を端から順に抜き抜くことは軽い力で、簡単に抜けることから、2枚の板で挟み、引き抜く方法を検討した。数本挟んでも抜けるので、織機の回転に対し数分の1のスピードで済むが、断続的になることや斜め前に引く抜く必要があり、機構が少し複雑になり、高くなると思われる。

金属の回転体とそれに当たるベルトなどでヨコ糸を挟み、引き抜く方法。

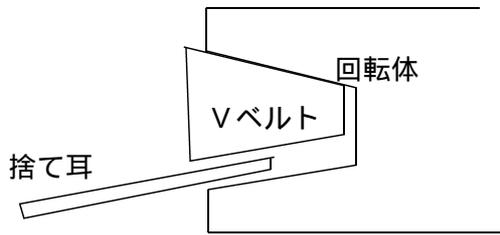
- 1



の挟む方法を回転体にして直接供給する方法を検討した。これはヨコ糸を端から順に供給されることや機構が簡単であることから、今回はこの方法を採用して、試作検討した。

これは、回転体としてプーリとVベルトを使って、その側面で挟むことにより、引き抜く方法で

ある。ヨコ糸の太さやベルトとプーリーのギャップなどの問題はあるが、ヨコ糸の端を掴んでもベルトが逃げないことや特に安価にできると思われる。

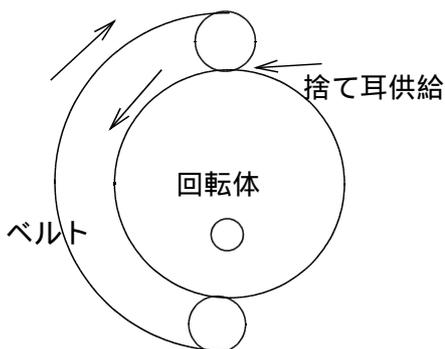


ヨコ糸引き抜き箇所



全体図

- 2



- 1の方法は簡単であるが、供給する捨て耳や引き抜いた後のヨコ糸処理のための空間が取り難いことから、今後この方法も検討する。

3. 結果

正常に織り上がっている場合は引き抜ける。しかし、ヨコ糸同士が絡み合っているなど捨て耳に異常が発生している時は引き抜くことが出来ないため、機構上や製織上で対処する必要がある。少しでもこれを防ぐために、製織後すぐに分解する必要がある。

製織上の問題点

- 1) 製織時にヨコ糸が長く出たために、折り返って織り込まれることがある。
- 2) ヨコ糸の把持部分が乱れていたり、短い。
- 3) ヨコ糸の反対側が絡まっている。
- 4) 高温でヒートカットされた場合、ヨコ糸多数が融着したり、熔融玉が大きい。

捨て耳として作られているため、取り扱いが雑になっていると思われる、引き抜きにおける問題点が発生した。

機構上の問題点

- 1) ヨコ糸が柔らかい場合、確実に糸を把持部に送る。
- 2) 異常が発生した時、全体を巻き込まないための安全装置の設置。
- 3) ベルトの耐久性

製織上の問題点と絡んでいるため、同時に考えながら検討を進める必要がある。

4. おわりに

捨て耳を分解することによって、今まであまり使われていない捨て耳がリサイクルされる可能性は非常に高い(特にタテ糸)と考えられるが、工場では大量に出るため、装置は安価で確実になければならない。今後、問題点を解決し、安価な捨て耳を分解する機械の完成を目指していきたい。

二酸化チタンによる水質浄化について

繊維・有機環境材料 山下 重和

スプレーガンを用いる方法により二酸化チタン粉末を織物表面上に固定を図った。また、メチレンブルー水溶液の脱色について実験を行ったところ、脱色処理に効果があることが確認できた。

1. はじめに

本研究では、酸化力の強い二酸化チタンを用いた水質浄化用資材の開発を行った。織物表面への二酸化チタンの固定化を図り、水質浄化能力についてメチレンブルーの脱色から評価を行った。

2. 実験方法

2.1 織物表面への二酸化チタンの固定方法

今回、固定材料に織物を選択した理由は、比表面積が大きく、水の流れに対して抵抗が少ないからである。織物としては、綿の織物を使用した。

二酸化チタンには、粉末と市販の酸化チタンコーティング液の2種類のタイプを用いた。粉末タイプはアナターゼ型のアパタイト複合酸化チタンである。このタイプは、アパタイトが有機物の吸着能力に優れ、また、酸化チタン表面を被覆しているため、基材（繊維）の劣化が少ないと考えられる。

酸化チタンコーティング液は、単斜晶タイプを使用した。

両タイプとも織物への固定方法として、スプレー・ガンによる吹きつけを行った。粉末チタンの場合は、最初にバインダーとしてアクリル樹脂を織物(20cm × 20cm)に吹きつけた直後に、水にチタン粉末を入れ攪拌した溶液を直接吹き付けて、150 5分間の熱処理を行った。

市販の酸化チタンコーティング液は、ペースト状で吹きつけが困難なため、水とアルコールを入れ攪拌し、粘性を低くして吹きつけを行っ

た。表 2.1.1 に試作条件を示す。また、図 2.1.1 および図 2.2.2 にチタン加工後の織物表面を示す。

表 2.1.1 試作条件

加工品	樹脂濃度 × 量	チタン+水+アルコール
A	100% × 15ml	2g+5ml+15ml
B	100% × 15ml	4g+5ml+15ml
C	50 % × 15ml	2g+5ml+15ml
D	25% × 15ml	2g+5ml+15ml
E	-	(不明)+10ml+5ml

Eは市販のコーティング液でチタン量は不明

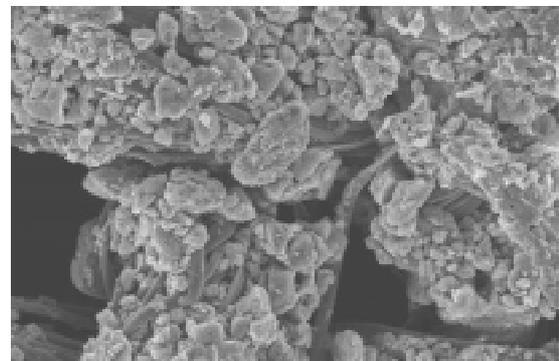


図 2.1.1: 織物表面（試作品 B）

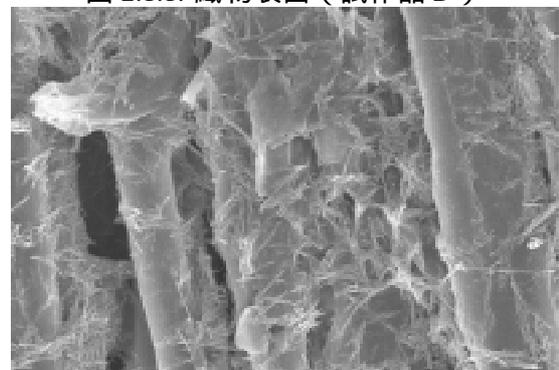


図 2.1.1: 織物表面（試作品 E）

2.2 メチレンブルーの脱色試験

実験水槽（ガラスビーカー）の中に 10mg/l 濃度のメチレンブルー水溶液 3l と酸化チタンを片側に固定させた織物(10cm × 10cm)を 9 枚を入れて、空気によるエアレーション(約 200mg/l)を行い強制的に水の対流を行った。光源には、ブラックライト（352nm、18w）2 本を平行に配置した。図 2.2.1 に実験装置を示す。

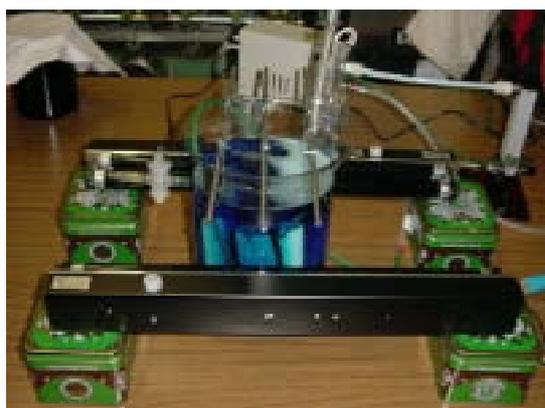


図 2.2.1:実験装置

吸光度測定には、分光光度計を用いて 665nm の波長を測定した。なお、実験は暗室において実施した。

3. 結果と考察

3.1 織物への付着作成条件と評価

今回、試作した織物を JIS L 法による洗濯試験を 1 回実施し、目視による洗濯前後の外観の変化を調べた結果、酸化チタンの脱落による問題はなかった。また、図 2.1.1 から酸化チタン表面に樹脂の付着はほとんど見られなかった。今回の固定化方法により、水質浄化用資材として適用が可能である。

しかし、今回のように水へ酸化チタンを入れて攪拌するだけでは、液中の酸化チタンが均一な分散に乏しく、結果的には、スプレーガンによる吹きつけでは、織物表面に均一な酸化チタンを得るには困難である。

本条件を決定する前に、予備実験として、バインダーと酸化チタンと一緒に攪拌した水溶液を吹き付けて試作を実施した。樹脂濃度が 10%、

酸化チタン粉末 5g において、洗濯を実施したところ、かなりの量の粉末の脱落が見られた。また、樹脂濃度が 30%、酸化チタン粉末 5g においては、洗濯試験では、脱落の問題はなかったが、チタン表面に樹脂がかなり付着しており、光活性的に問題がある。その時の表面状態を図 3.1.1 に示す。

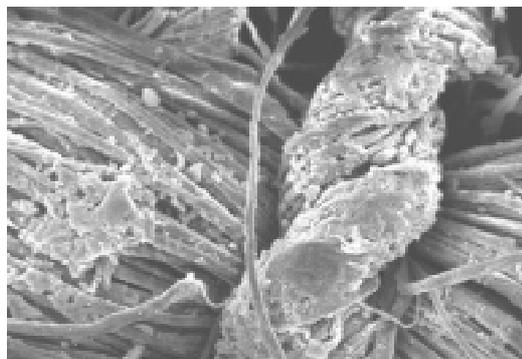


図 3.1.1: 織物表面上の酸化チタン

3.2 紫外線による耐光試験

今回の試作品についての光活性の有無を確認するため、酸化チタンを付着させた織物表面に、100mg/l 濃度のメチレンブルー溶液 0.1mg を分注して、紫外線フェードメータを用いて、10 時間照射を行い、未加工布と比較した。その結果未加工布と比較して、すべての試作品に色の褪色が認められた。

今回、試作品 E（市販の酸化チタンコーティング液）は、メチレンブルー溶液との接触角が大きく、高い親水性を示していた（目視判定）。

3.3 メチレンブルーの脱色試験

空気によるエアレーションの脱色効果をみるために、エアレーションのみの脱色実験を行ったところ、6 時間経過後に 0.2% の処理効果であり、脱色への影響はなかった。

図 3.3.1 は暗室においてのメチレンブルーの吸光度変化を示す。図中のブランクとは、紫外線未照射の場合を示す。また、経過時間の - も紫外線が未照射を意味する。言い換えると、- は織物の吸着を示す。

今回の実験では、2 時間経過後にブラックラ

イトによる紫外線の照射を開始した。

今回の実験でblankから、6時間経過後においても飽和状態に達していないことがわかった。言い換えると、綿織物自体が染料(有機物)の吸着性能に優れており、脱色用の資材に適していることが言える。

市販の光触媒コーティング液を用いた試作Eは2時間で飽和に達し吸着速度が早いことがわ

かった。原因としては、親水性が何らかの影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

しかし、22時間経過後では、粉末を用いた試作品の方が脱色処理が良く、今回の場合は、粉末を固定した方が光活性が高かった。

試作AとBを比較すると、酸化チタン量が倍になっても、吸光度はほとんど変わらなかった。

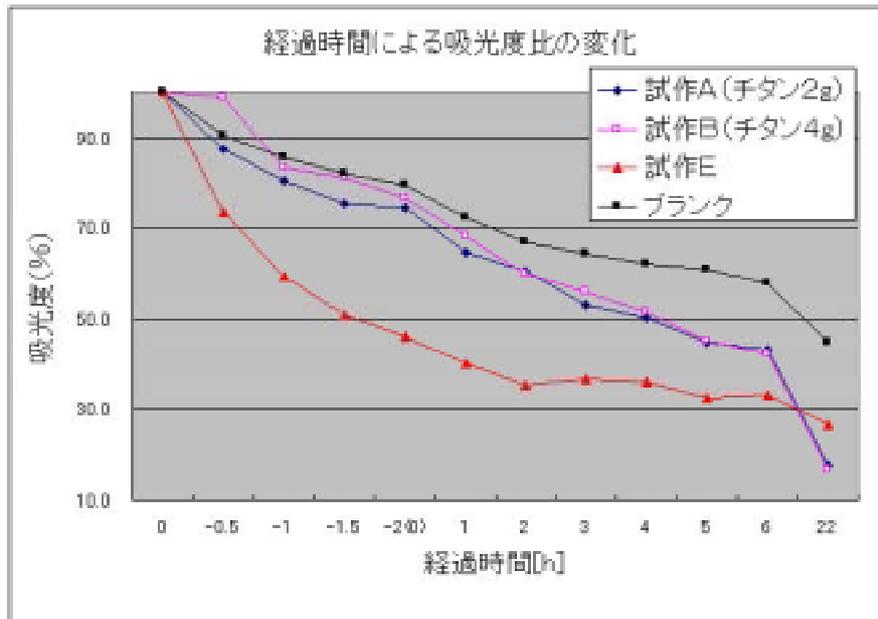


図 3.3.1: 脱色効果

図 3.3.2 に試作 E での開始前と 22 時間後の処理液を示す。



図 3.3.2(左): 実験開始前と終了後の溶液

図 3.3.3(左): 実験開始前と 2 時間経過後の溶液

今回は、空気によるエアレーションでなく、オゾン処理との複合による実験を考えていたが、あまりにも、オゾン処理による脱色速度早いため、酸化チタンによる処理効果がかみにくいことから、酸化チタン単独による実験を行った。参考のために、オゾン処理のみでは、空気流量

5l/min (オゾン 175mg/hr) の条件で、2 時間経過後で 98%の脱色効果が得られた。図 3.3.3 に開始前と 2 時間後の処理液を示す。

4. まとめ

スプレーガン吹きつけにより、織物表面に接着力のある酸化チタン粉末を固定化できた。

メチレンブルー脱色試験から、光活性のある水質浄化用資材が開発できた。市販の光触媒コーティング液を用いた方が吸着能力は優れていた。しかし、光活性については、粉末を用いた方が性能が良かった。

自動遠隔制御技術の開発に関する研究

～赤外線画像を用いたゴミ焼却ピットの自動火災検知・消火システムの開発～

機械電子・金属材料担当 櫻井 淳
(株) 立売堀製作所

あらまし：本研究では、大型ゴミ焼却施設でのゴミの自然発火による火災発生事故を未然防止するため、県内の消火設備開発メーカーとの共同研究により、ゴミピットの自動火災検知・消火システムの開発を進めてきた。

今年度は、昨年度開発した火災検知システムと企業の消火銃設備とを組み合わせ、火災の検知から消火作業までを一連に行わせる方法について検討を行った。その結果、1台のカメラシステムで広範囲な監視エリア内から火災発生の危険性がある場所の3次元座標位置と温度情報を自動検出し、消火設備により自動消火が行えるシステムを試作開発することができた。

1. はじめに

画像処理技術や情報通信技術を利用した遠隔制御技術は、産業・防災・福祉など様々な分野に幅広く利用できる技術である。

例えば、産業分野では、騒音、悪臭、高温などの非常に作業環境の悪い現場や、人が立ち入れない危険な場所などの遠隔監視を行うことが可能である。また、遠隔工場の製造管理や検査工程の自動化などにも利用できる。また、防災分野では、不法侵入者の監視などの防犯設備や、火災検知などの防災設備としても利用できる。

本研究では、ゴミ焼却施設のピット（ゴミの蓄積場所）内での火災事故の未然防止を行うため、県内の消火設備開発メーカーとの共同研究により、ゴミピットの火災検知・消火システムの共同開発を行っている。¹⁾

2. 廃棄物の分類

家庭、事業所、地域などがら排出される廃棄物は、一般廃棄物と産業廃棄物とに分類される。産業廃棄物は、主に事業活動に伴って生じた廃棄物であり、その種類は法律や政令により定められている。一方、一般廃棄物は、一般家庭から排出されるゴミと事業活動に伴って生じた産業廃棄物以外の廃棄物である。その処理につい

ては、一般廃棄物は市町村、産業廃棄物は事業者が行うことになっている。

一般廃棄物は、一般的に、可燃物ゴミ、不燃物ゴミ、粗大ゴミ、資源ゴミに分け収集され、各市町村の専用処理施設で処理される。

可燃物ゴミは、焼却処理施設に集められ、大型焼却炉により焼却処理される。また、不燃物ゴミは不燃物処理施設へ、粗大ゴミは粗大ゴミ処理施設へ、資源ゴミは再資源化処理施設へそれぞれ集められ処理される。

3. 県内のゴミ焼却施設の現状²⁾

近年、廃棄物焼却施設等から排出されるダイオキシン類による汚染が社会問題となっている。環境庁では、その発生源・汚染状況・人や生態系への影響などの調査や、各種の汚染防止対策事業を進めている。また、法律や条例においても、現在、ゴミの不適正な焼却が規制されるようになっている。

そのため、市町村では、家庭から出るゴミを分別収集することにより、ゴミの再資源化や汚染防止対策を行っている。また同時に、今後ますます増大するゴミの排出量に対処するため、ゴミ処理施設の整備や大規模なゴミ焼却施設の建設を進めている。

現在、本県におけるゴミ焼却施設の数は一五施設である。また、大津市や、朽木地域に大規模な施設を新設する計画もある。本県の人口が全国の約1/100であると考えれば、全国的には、推定1500箇所のゴミ焼却施設があると考えられる。

4. ゴミ焼却ピット火災の現状

4.1 ゴミ焼却処理

可燃物ゴミは、図1に示すような流れで焼却処理が行われる。

収集車により集められてきたゴミは、所定の投入口からピット内に投入される。ピット内では、天井に設置された大型クレーンによりゴミの拡散作業が自動または手動で行われる。拡散作業後のゴミは、クレーンにより順次ゴミ焼却口に投入され、隣接の焼却炉により焼却処理される。

ゴミの蓄積場所であるピットのサイズは、大規模なものでは、横幅70m奥行き20m天井までの高さ60mにも及ぶものもあり、今後建設される施設では、更に大規模になると考えられる。ピット中央側壁にはクレーン操作室があり、作業員によりクレーンの遠隔操作や火災の発生確認などが行われている。

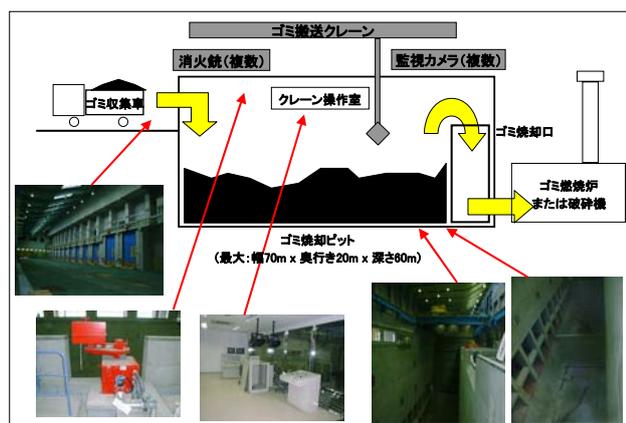


図1 ゴミ焼却処理の流れ

4.2 火災の状況

ゴミピットでは、ゴミの中に混入した火種やゴミの自然発火等により火災が発生する危険性

が非常に高い。この火災の発見が遅れると、ピットあるいは施設の全焼という大惨事を引き起こす危険性がある。

ゴミピットの火災発生状況は、市町村ごとの分別収集方法の違いなどにより多少異なる。しかし、ゴミの自然発火等によりピット内のゴミから煙がでるケース（小火災）が、月に1回程度の頻度で発生している施設もある。また、火災の発見が遅れピットが全焼した事例も実際に報告されている。

4.3 ピット火災の原因

火災の原因としては下記のような要因が考えられる。

- ・搬入されたゴミの中に混入していた火種により発火する。
- ・乾電池、ライター、携帯用暖房などの発熱物から発火する。
- ・ゴミ収集車からのゴミの投入作業時やクレーンによるゴミの拡散作業時に、スプレー管などが衝撃や加圧を受け爆発し発火する。
- ・ゴミの中に溜まったメタンガスやゴミの化学変化（反応）によって発火する。

4.4 消火設備の設置状況

県内のゴミ焼却施設では、監視カメラを用いた火災検知システムを導入している施設はほとんど無く、常時、作業員が目視で火災発生の有無確認を行っている状況である。また、ピット内に消火銃設備（遠隔操作が可能な放水設備）を設置している施設も少ない状況である。そのため、これらの施設には、火災発生事故防止のため、防災設備の導入を検討する必要がある。

5. 火災検知・消火システムの方式

ゴミ焼却ピットの火災検知の方式は、図2に示すような方式に分類できる。

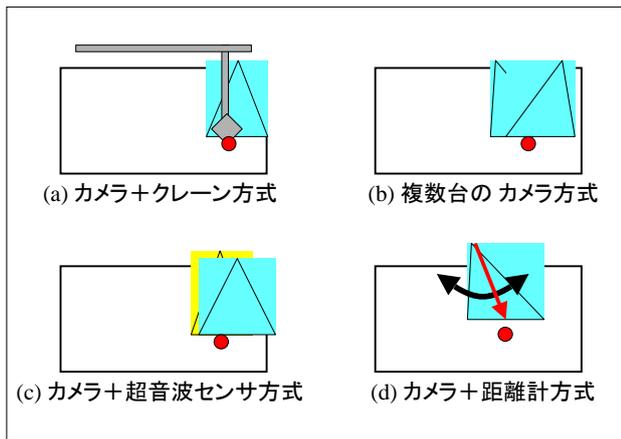


図2 火災検知の方式

5. 1 監視カメラ+ゴミ搬送クレーン方式

図2の(a)に示すように、ゴミ搬送用のクレーンが保有するゴミの高さ情報と、固定カメラで取り込んだ火災発生位置の平面的な情報とを組み合わせ、火災位置の3次元座標を特定する方式である。この方式は、最も一般的な検出方式であり、既存の火災検知装置で多く用いられている。

「問題点」

- ・クレーンの作業範囲が比較的固定化されているため、ピット全域のゴミの高さ情報を得ることが困難である。
- ・クレーン・監視カメラ・消火設備の3つの異なるメーカーの装置を組み合わせたシステムであるため、導入時の各装置間の連携動作の調整等が難しく時間を要する。
- ・システムの障害発生時に、その原因の究明と復旧作業などに多大な労力と時間を要する。

5. 2 複数台の監視カメラ方式

図2の(b)に示すように、複数台のカメラを用い、立体視の手法により火災位置の特定を行う方式である。

「問題点」

- ・ピットが大規模になるに伴い、カメラの設置台数が多くなり、システムが複雑化しシステム全体の費用が高価になる。
- ・立体視により火災の3次元座標位置を特定す

るため、位置検出の精度を上げるのが難しい。

5. 3 監視カメラ+超音波センサ方式

図2の(c)に示すように、ピットの天井に設置した超音波センサを用いてゴミの高さ測定し、固定カメラで取り込んだ火災発生位置の平面的な情報と組み合わせ、火災位置の3次元座標位置を特定する方式である。

「問題点」

- ・超音波センサの特性上、ゴミの高さが、センサ計測エリアの中心部あるいは全体の平均的な距離情報として計測されるため、ピット全域に対して部分的な高さ情報を得ることは難しい。
- ・大規模なゴミピットではセンサを複数台設置する必要がある。
- ・ノイズ等の影響により、システムが誤動作を起こす危険性が高い。

5. 4 監視カメラ+距離計方式

本研究開発で検討を進めている火災検出方式で、従来の検出方式とは全く異なる新しい方式である。

図2の(d)に示すように、赤外線カメラで撮影した火災発生位置の2次元座標情報と、レーザー距離計により計測した火災発生位置までの距離情報とを用いて、火災発生位置の3次元座標の検出を行う。また、監視カメラ部を回転テーブルで駆動制御することにより、1台のカメラシステムで広範囲なエリアの火災検出を行うことが可能である。

6. システムの特徴

本システムはの特徴を下記に示す。

◆監視エリア範囲

コンピュータにより監視カメラの角度を自動制御することにより、1台のカメラシステムで広範囲なエリアの温度監視が行える。

◆温度測定精度

高温箇所を検出した時には、その高温箇所の中心部分に自動的にカメラアングルを移動することができるため、高温箇所のより高精度な温度情報の検出が行える。

◆位置検出精度

監視カメラ部に取り付けたレーザ距離計で高温箇所までの距離を同時計測することにより、1台のカメラシステムで高温箇所の3次元座標位置を自動的に算出することができる。

◆メンテナンス性

本システムは1台で火災検知から消火作業までをトータルに行うことができるため、設置調整時間の短縮、システム障害時の復旧時間の短縮、システムの低コスト化などを実現することができる。

7. フィールドテスト

企業先に図3示すような屋内の実験環境を準備し、火災検知部と消火設備との連携動作の確認および実際の燃焼物の検知実験を行った。

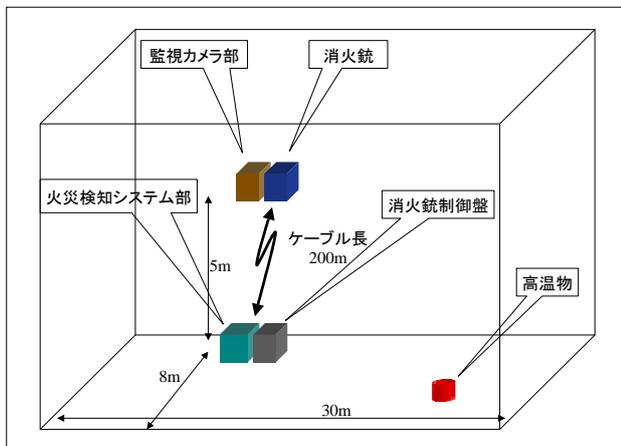


図3 フィールドテストの実施環境

実験現場での火災検知システム部および監視カメラ部・消火銃の写真を図4に示します。



図4 火災検知システム部 監視カメラ部

7. 1 連携動作の確認試験

フィールドテストでは、図3に示すように監視カメラ部と消火銃を、壁面の約5mの高さに設置した。そして、床面(約30m×8m)の任意の位置に配置した温度物体の自動検知の確認実験と、検知した位置に対して消火銃により模擬的な消火動作を行わせる連携動作の確認実験を行った。

この実験では、監視カメラ部および消火銃と火災検知システム部との通信距離を、ケーブル長で約200mに設定した。これは実際の設置現場では、ビット内に設置する監視カメラ部および消火銃と、クレーン操作室に設置する火災検知部との通信距離が、上記の距離となるためである。

装置間の通信はRS232Cインターフェイスを使用し、長距離の通信を実現するために、光変換器と光ケーブルを用いた。

「実験結果」

- ・火災検知システムと消火設備との連携動作の確認実験では、高温物の位置を自動検出し消火設備により模擬的な消火動作を行う一連の動作が正常に行えた。
- ・光ケーブルによる通信では、初期の段階では通信エラーが発生したが、ケーブル等の改良により、その問題を解決することができた。

7. 2 実燃焼検知の確認試験

実際の燃焼物の自動検知・消火の確認実験では、燃焼物として、木炭・固形燃料・油と木材の3種類について実験を行った。

「実験結果」

- ・木炭および固形燃料を用いた自動検知・消火動作の実験では、図5および図6に示すように正しく発火点を検出し、消火動作が行えた。
- ・油と木材の燃焼検知の実験では、図7に示すように発火後の燃焼のスピードが非常に速く、一瞬にして大きな炎が上がるため、燃焼箇所の中心位置を正確に検出することが困難であった。



図5 木炭の燃焼検知実験



図6 固形燃料の燃焼検知実験

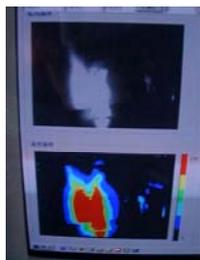


図7 油と木材の燃焼検知実験

8. まとめ

「成果」

- ・本研究で開発を進めてきた火災検知システムと企業の消火銃設備とを連携動作させることにより、広範囲な監視エリア内から火災発生の危険性がある場所を特定し、自動消火が行えるシステムを試作開発することができた。

「今後の課題」

- ・カメラ駆動部のギアのバックラッシュを改善し、位置検出精度を向上させる。
- ・物体の温度－計測距離－赤外線レベルの関係を調べ、温度検出精度を向上させる。
- ・カメラ座標系のキャリブレーション機能を追加する。
- ・実際のゴミピットでフィールドテストを実施し、システムの改良・改善および耐久性試験を行う。

参考文献

- 1) 櫻井：「自動遠隔制御技術の開発に関する研究」、滋賀県東北部工業技術センター研究報告(H9～H12)
- 2) 「滋賀県の廃棄物」滋賀県琵琶湖環境部廃棄物対策課(H13.3)

特許出願：「火災等の自動検知装置」(産官共同出願)

平成13年9月18日

機械部品材料の水環境への溶出の把握と溶出・腐食技術に関する研究 (銅合金鋳物の溶出特性と鉛レス銅合金の開発)

機械電子・金属材料担当 西内廣志
阿部弘幸

バルブ等の給水器具材料に銅合金鋳物が広く用いられている。銅合金鋳物の多くは鑄造性、快削性、材質の安定化を図るため、鉛を添加した地金で生産（溶解・鑄造）されている。

鉛を含有することにより機械的特性は向上するが、水質等の環境面では配慮を要する。平成12年に「水道施設の技術的基準を定める省令」（厚生省令第15号）により水道施設に関する資機材等から溶出する物質の溶出基準が規定された。

そこで、これらの溶出新基準に対処するため滋賀バルブ協同組合及び関西大学と共同で銅合金鋳物からの溶出特性の検討並びに鉛レス銅合金鋳物の開発を行った。

1. はじめに

給水部品材料には青銅合金鋳物が広く用いられているが、その大半は鉛含有青銅合金鋳物である。

鉛を含有する利点として、鑄造性を良好にし、鑄造欠陥を低減させる効果がある。また、析出鉛により快削性、摺動性等の機械的特性を向上させる効果がある。

しかしながら、現在、地球環境の改善から環境中に排出される鉛に対する規制が強化される傾向にあり、鉛を含有している合金を排除する動きがある。（電子部品等のはんだ中の鉛レス化等）

バルブ等の給水器具材料においても「水道施設の技術的基準を定める省令」（厚生省令第15号）で平成15年から鉛の溶出基準が0.005ppm→0.001ppmになり厳しい対応にせまられており、鉛レス銅合金の開発が急務となっている。

そこで、これらに対処するため、既存のCAC406（鉛含有青銅合金鋳物）の溶出特性の検討並びにリサイクル可能な鉛レス銅合金鋳物の開発を行った。

2. CAC406（青銅合金鋳物）の溶

出特性

2. 1 供試材および溶出条件

供試材：市中の5%鉛含有のCAC406をφ20、厚み8mmに加工、切断し試験片を作成した。

溶出試験液についてはJWWA Z108（日本水道協会 水道用資機材—溶出試験方法）に準拠し表1に示す条件で試験液を調整した。

溶出試験条件；試料の接触面積比が350cm²/Lになるように約160mlの浸出液の入ったビーカーに16時間浸漬し、溶出後のPb、Sn、Zn、Cuの濃度をICP分析装置またはフレームレス原子吸光分析装置にて測定した。

表1 浸出試験液条件

項目	規格値
pH	7.1 (±0.1)
水質硬度	45 (±5) mg/L
アルカリ	アルカリ度35 (±5)
残留塩素	残留塩素1.0~1.2

2. 2 溶出試験結果

(1) 溶出物のEPMA分析結果

16時間浸漬後、白色の懸濁溶出物についてEPMAで分析した結果、写真1、図1に示すように扁平六角晶の酸化鉛が検出された。



写真1 懸濁溶出物のSEM写真

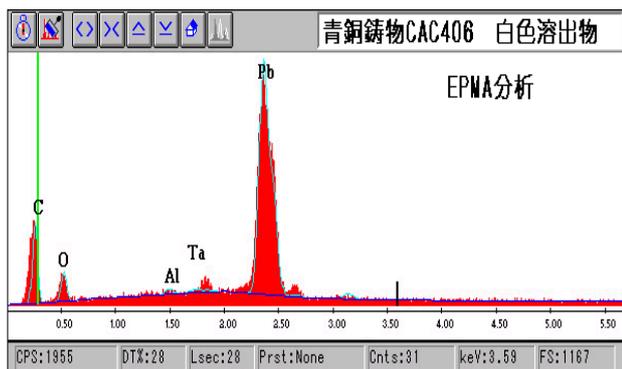


図1 懸濁溶出物のEPMA分析

(2) Pb溶出と浸漬時間について

図2にPb溶出と浸漬時間の関係を示す。JIS及び厚生省令では溶出時間は16時間となっているが、図2に示すとおり10～16時間でPb溶出量(相対値)が一定の値を示した。

このことで規定の時間で概ね溶出の具合が把握できることが確認できた。

(3) 接触面積とPb溶出について

図3に接触面積とPb溶出の関係を示す。今回の試験では、接触面積を $350\text{ cm}^2/\text{L}$ として実施したが、接触面積の影響も検討課題の

一つであり、銅合金鑄物の用途や使用条件で溶出量が変化すると思われる。

(4) 溶出元素間の関係

同じ系統のCAC406(青銅合金鑄物)の溶出について成分元素間の溶出量を比較した結果、図3に示すとおり、どの元素間についても明らかな比例関係はなかった。

また、溶出量についても合金の成分含量に比例せず、各元素毎に独立した挙動を示した。

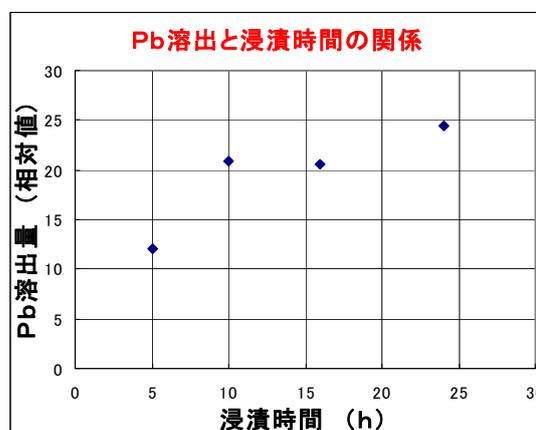


図2 Pb溶出量と浸漬時間

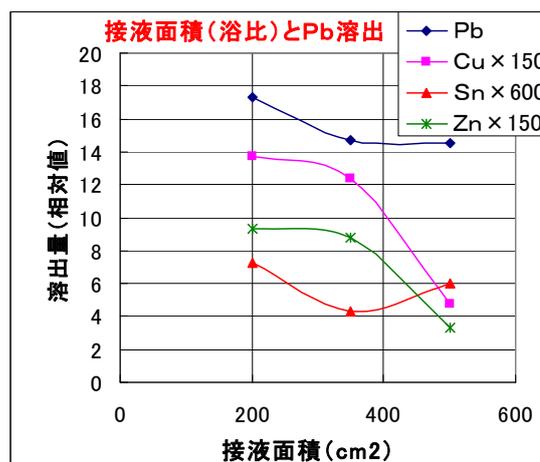


図3 Pb溶出量と接触面積

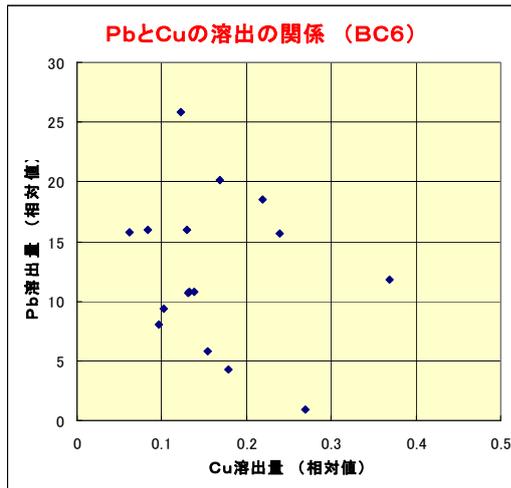


図4 溶出元素間の関係

(5) 鑄造条件によるPb溶出量について

鑄造条件（砂型～金型）を変えた青銅鑄物についてPb溶出量と硬さの関係を調べた結果、図5、6に示すとおり、硬くて緻密な鑄物ほどPbの溶出量が少なくなる傾向になった。

このことは金属組織の具合（粒子の緻密性）や鑄造欠陥に由来するものと考えられる。

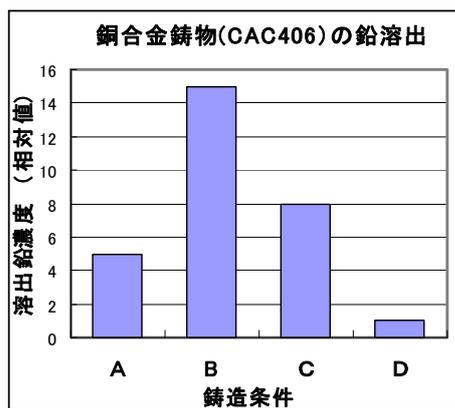


図5 鑄造条件による鉛溶出量
(A, B, C ; 砂型 D ; 連続鑄造)

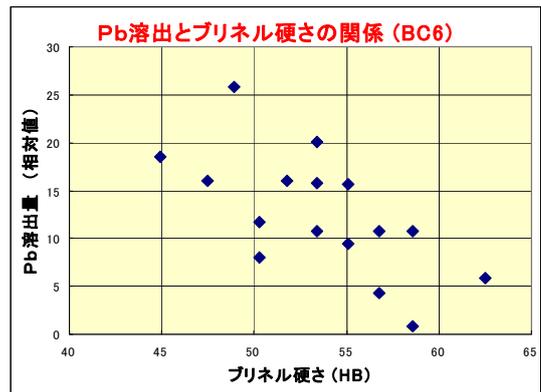


図6 Pb溶出とブリネル硬さの関係

(6) Pb溶出と水質硬度について

当初、鉛の溶出には、次亜塩素酸濃度の影響が最も大きいものと予測していたが、図7に示すとおり、水質硬度の影響が、予想以上大きいことが分かった。水質硬度が低くなると逆に溶出量が増えることが確認された。

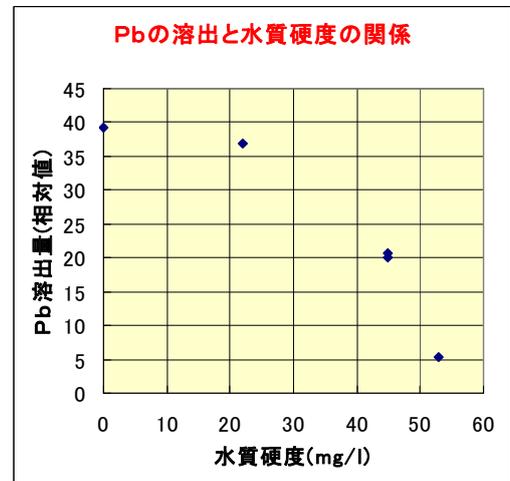


図7 Pb溶出と水質硬度の関係

3. 鉛レス青銅合金鑄物の開発

青銅合金鑄物中の鉛は鑄造性を良好にし、鑄造欠陥を低減させる効果がある。このことにより、バルブ、継ぎ手などにPb含有青銅合金鑄物（CAC406）が広く用いられてきた。

しかしながら、鉛は水に溶出することから、鉛の人体に及ぼす影響が懸念され、鉛溶出に

対する水質基準が厳しくなってきた。

今後、溶出基準に対する規制が更に厳しくなることから、鉛レス青銅合金鑄物の開発が急務となっている。

本研究では、平成12年度関西大学小林研究室で研究された「溶出鉛量の少ない青銅鑄物の開発」の成果を基に鉛の代替として合金元素によって生成される化合物を鉛含有銅合金の特性と同様の効果（機械的特性、鑄造性等）が得られることを目的として取り組むこととした

3.1 実験方法

高周波誘導電気炉を使用して表2の化学組成になるように電解銅、純Sn、モンドニッケル、純Zn、Cu-35Mn及びCu-14.7Siを配合して溶解実験を行った。（全溶解量250kg）

溶解温度は1463K（1190℃）、鑄造温度は1433K（1160℃）の条件でJIS4号試験片及びΦ35×80LのTP（テストピース）を砂型鑄型及び金型鑄型で作成した。

鑄造後のTPを切断、加工して金属組織観察、マクロ組織観察、硬さ試験、及び引張試験を行った。

表2 供試材の化学成分

試料名	Cu	Sn	Zn	Mn	Ni	Si
No1	85～86	1.0～1.5	2～3	X	—	Z
No2	83～84	1.0～1.5	3～4	X	Y	Z
No3	83～84	5.0～6.0	3～4	X	Y	Z

3.2 実験結果

(1) 金属組織観察

砂型及び金型で鑄造したTP（No1～No2）の組織観察を行った。併せて市販のCAC406の組織観察を行った。

観察試料の試料調整：エミリー紙で#600まで湿式研磨後、バフ研磨で鏡面仕上げを行い、その後、15%過硫酸アンモニウムでエッチングした。

組織観察の結果を写真2、3に示す。

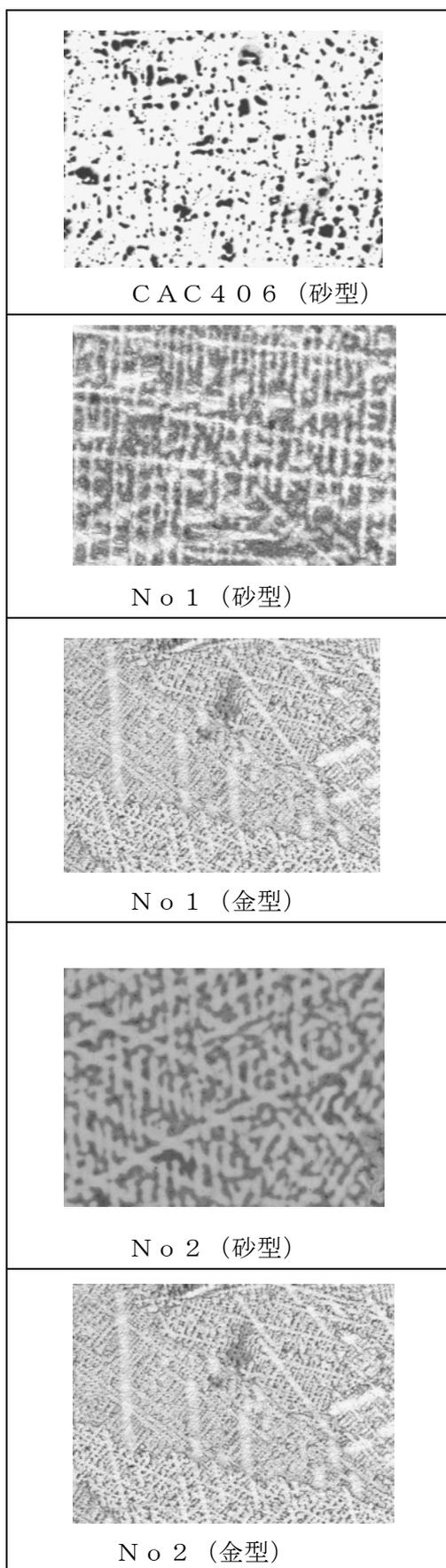


写真2 青銅合金鑄物の組織写真
×50

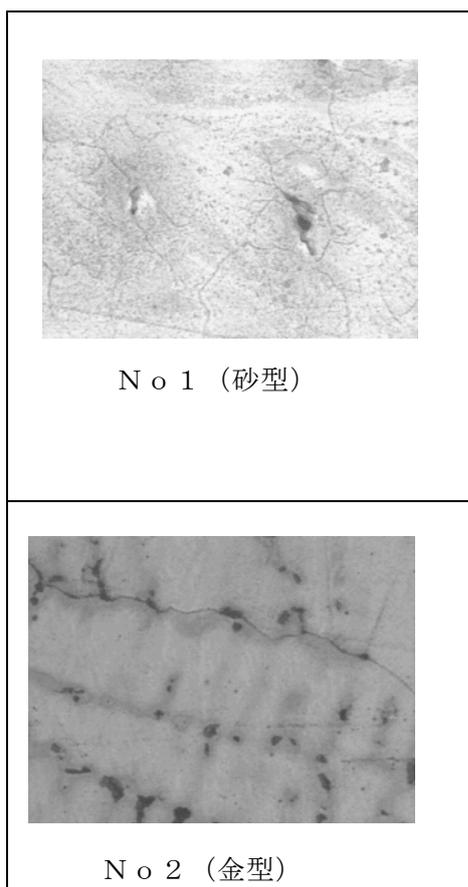


写真3 青銅合金鋳物の組織写真
×400

写真2に示すとおりCAC406 (85Cu-5Sn-5Zn-5Pb)の組織は初晶 α 相がデンドライト状に晶出し、デンドライト間隙に δ 相とPbが観察される。Pbは融点が低いため、最終凝固の際、デンドライト間隙に溶湯補給を助長していると考えられる。

一方、新合金であるNo1及びNo2は初晶 α 相のデンドライトが共晶状に晶出している。

400倍に拡大してみるとデンドライト間隙に析出物が観察された。(写真3)

No2の析出物についてEPMA(電子線マイクロアナライザ)で面分析した結果、Mn、Ni、Siの金属間化合物が確認できた。(写真4)

この複合化合物(Mn、Ni、Si)がデンドライト間隙に分散することにより鋳造特性及び機械的特性に寄与するものと考えられる。

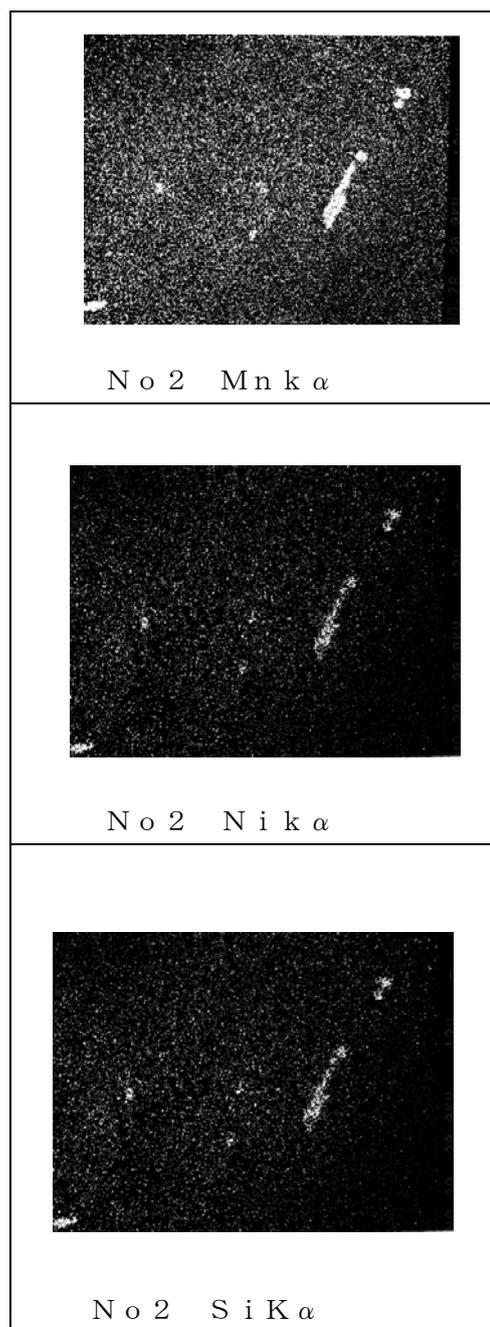


写真4 EPMA面分析

(2) マクロ組織

化学組成及び鋳造条件(砂型、金型)による凝固状況を調べるため、実体顕微鏡システムを使用してマクロ観察を行った。

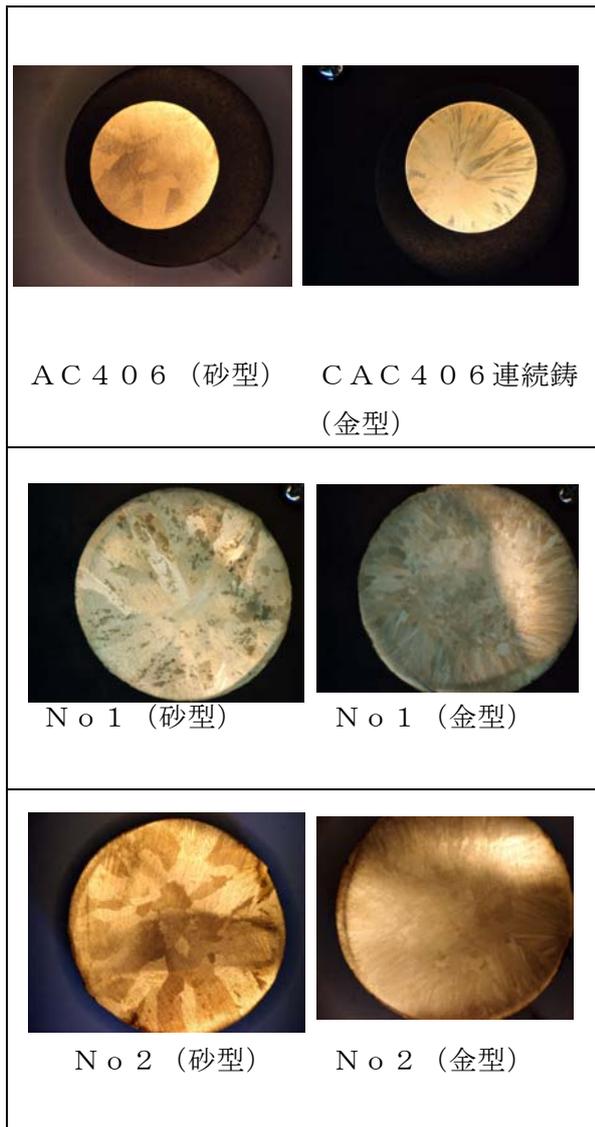


写真5 青銅合金鑄物のマクロ組織

写真5に青銅合金鑄物のマクロ組織を示す。凝固組織はいずれも方向性のある柱状晶の組織で鑄巣等の欠陥はなく、良好な組織であった。

金型での凝固組織は砂型と比べ、微細な組織であった。

このことは冷却過程での凝固速度の影響と考えられる。

(3) 機械的性質

・硬さ試験

砂型鑄造した丸棒試料の切断面の硬さを測定した。試験片をエミリー紙#600まで研磨後、ロックウエルBスケールで測定を行った。

試料当たり5点測定しその平均値を硬さとし

た。

測定結果を図8に示す。

No.1の硬さはNo.2、No.3と比べ硬度が低いのは析出化合物の違いと考えられる。No.1の析出化合物は Mn_5Si_3 、No.2はMn、Ni、Si化合物、No.3は Ni_2Si と推察される。

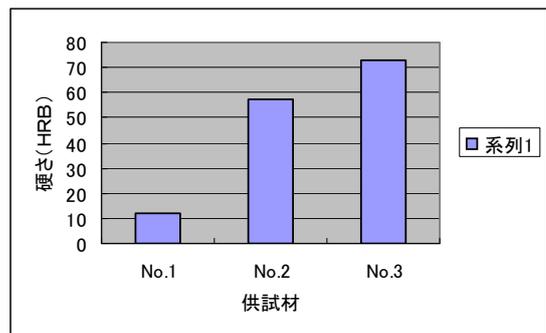


図8 鉛レス青銅合金鑄物(砂型)の硬さ・強度試験(引張強度、伸び)

砂型鑄造した引張試験片をJIS Z 2201の4号試験片に機械加工し強度試験を行った。

測定結果を図9、10(5試料の平均値)に示す。

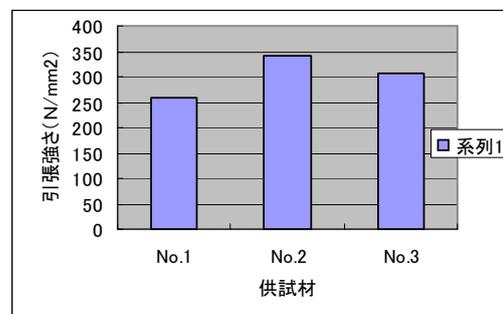


図9 鉛レス青銅合金鑄物の引張強さ

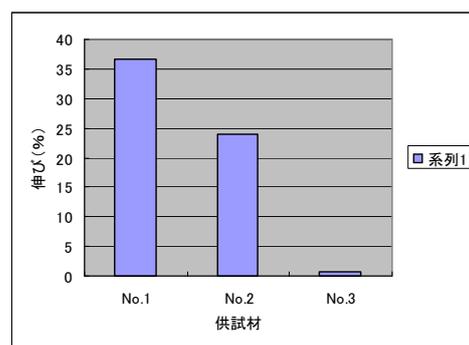


図10 鉛レス青銅合金鑄物の伸び

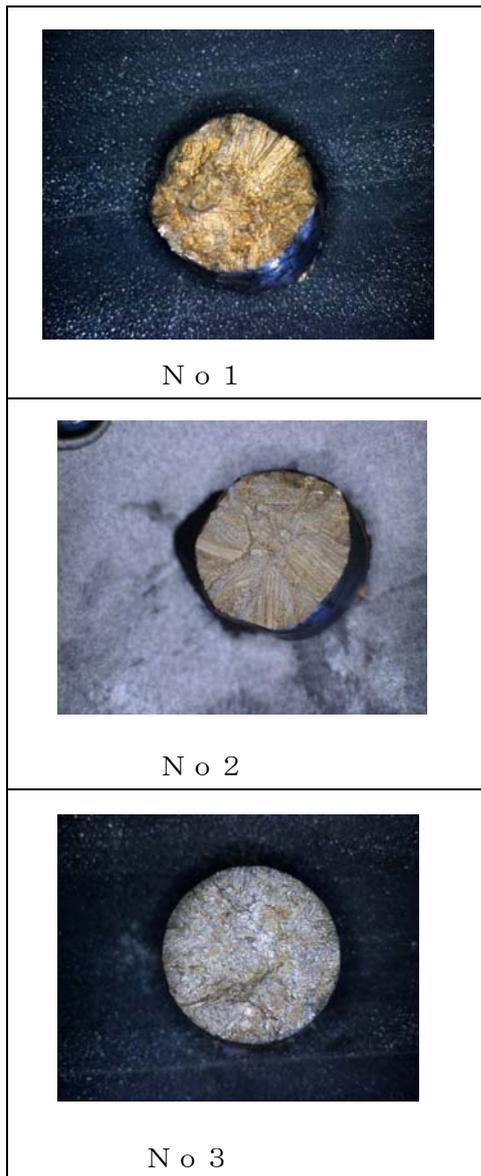


写真6 引張試験破断面

図9、図10に示すとおりNo1、No2はCAC406のJISの規格値（引張強度196N/mm²以上、伸び15%以上）の機械的特性が得られたが、No3については引張強度は規格値を超える強度は得られたが、伸びは写真6に示すとおりNo1、No2と比べ変形が殆どない脆性破面で得られなかった。

一般的に青銅合金鑄物はSn量の増加に伴い強度は増加し、伸び量は減少する傾向にある。

No3の伸び量の低下はSn量の増加と化合物相（金属間化合物）の析出状況によるものと考えられる。

4.まとめ

以上の結果を要約すると次のとおりである。

- (1) CAC406の鑄造条件（金属組織の違い等）により溶出特性が異なる。
- (2) 凝固特性により、連続鑄造品は砂型鑄造品と比べ、Pbの溶出量が少なかった。
- (3) 鉛レス青銅合金鑄物のマクロ組織（凝固組織）は方向性のある柱状晶のデンドライト組織で鑄巣等の欠陥は無く、良好な組織であった。
- (4) Mn、Ni、Siの添加の改良によって高強度・高靱性の鉛レス青銅合金鑄物の機械的特性が得られた。
- (5) 今回の実験の範囲ではNo2が最も良好な結果が得られた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、御指導頂いた関西大学工学部小林武教授、丸山徹助手、鑄造実験に協力頂いた（株）マツバヤシ 松林良蔵社長、（有）滋賀ファクトリー青木明社長並びに企画段階から御協力頂いた滋賀バルブ協同組合 寺村正和専務理事に深甚なる謝意を表します。

参考文献

- (1) 小林、丸山 平成12年度関西大学工業技術研究所受託研究（溶出鉛量の少ない青銅合金鑄物の開発）
- (2) 日本水道協会 水道用資機材—浸出試験方法 JWWA Z108:2000
- (3) 素形材センター研究調査報告 平成13年度鉛レス銅合金鑄物の開発報告書
- (4) 滋賀バルブ協同組合 特許出願 被削性に優れた鑄物用無鉛銅合金

精密機械部品の加工技術向上に関する研究

機械電子・金属材料担当 大西 宏明

NC工作機械の進歩により機械部品はこれまで以上に複雑・高精度な加工が求められており、それに伴い測定・評価技術もより複雑になる傾向にある。

今回、形状測定データをもとに加工プログラムを修正し、幾何形状誤差を低減させる手法について検討を行った。

1 緒言

工業製品がより高性能・高品位化していく中で機械部品にもこれまで以上の高精度が求められる傾向にある。NC工作機械により曲面を多用した複雑な機械部品加工が可能となると共に、測定機器の発達により輪郭形状の測定・評価も可能となった。しかし、形状の複雑さに応じてその形状誤差の修正も複雑となる傾向にある。

NC工作機械による機械加工においては、NCプログラムが設計形状に対して正確に組み立てられていても、工具の倒れやワークの熱膨張等、加工プログラムと加工部品間に存在する様々な要因により加工誤差が生じる。

これらの誤差を低減させるには各要因を調べ、その影響の少ない条件で加工することが理想である。しかし、影響の少ない条件に限定することで、加工可能な範囲が限定される。例えば、工具の倒れを少なくするには径の大きい工具を選択したり、突き出し量を少なくする等があるが、狭い部分や深い部分の加工ができなくなり、高精度な加工が可能なワーク形状が限定される。

本報ではNCプログラムに加工誤差に応じた修正を加えることで形状精度を改善する方法について検討する。NCプログラムの変更による加工誤差の低減では、加工条件等を変更することなく誤差の低減が可能となり、ワークの形状を拘束されないメリットがある。

2 NCプログラムによる形状誤差修正

2.1 形状誤差

設計図面に対する形状誤差の求め方を図1に示す。輪郭形状はCMMや輪郭形状測定機等で測定さ

れることを想定し、形状を点の集まりで表現する点群データを誤差修正の対象とした。輪郭形状をn点で測定したときの各測定点を $P_m(n)$ 、測定点 $P_m(n)$ から設計図面に対して垂線と設計図面との交点を交点 $P_i(n)$ とした時、誤差ベクトル $P_e(n)$ を次式で表される。

$$P_e(n) = P_m(n) - P_i(n) \quad (1)$$

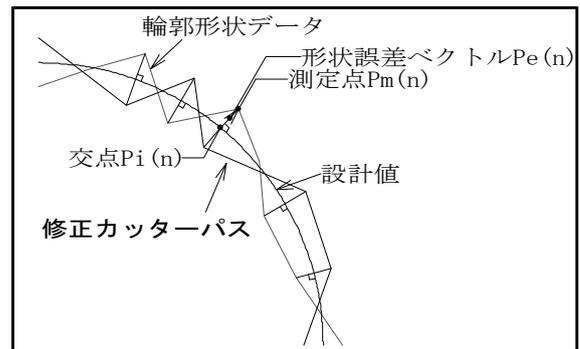


図1 誤差形状修正方法

2.2 NCプログラムの修正

形状誤差を低減させるため、生じた誤差量を事前に考慮したカッターパスで加工を行う。実際には設計図面通りのカッターパスに対し、誤差ベクトル $P_e(n)$ を反対方向に加えたカッターパスを生成する。

誤差ベクトル $P_e(n)$ は式(2)により定常誤差 $\overline{P_e(n)}$ と変動誤差 $P'e(n)$ に分けられる。定常誤差 $\overline{P_e(n)}$ はNCプログラムの工具径補正で修正可能である。よって、修正に用いる誤差ベクトルは変動誤差 $P'e(n)$ のみを考慮することとし、誤差分を考慮した新しいカッターパスは式(3)となる。

$$P_e(n) = \overline{P_e(n)} + P'e(n) \quad (2)$$

$$P_c(n) = P_i(n) + P'e(n) \quad (3)$$

3 加工実験

形状誤差低減の効果を調べるため、求めた cutter パスから誤差修正用 NC プログラムを作り、ワークの加工・形状測定実験を行った。

図 2 に示した形状のワークを表 1 の条件で加工し、CMM により輪郭形状の測定を行った。設計図と比較した形状誤差解析の結果を図 3 に示す。形状の数カ所に大きなスパイク誤差が見られる。これらは NC プログラムで直線補間・円弧補間のつなぎ目にあたり、切込が変化することで形状誤差が生じたものと考えられる。

測定した形状誤差をもとに修正した NC プログラムを用いて再度加工し、形状誤差測定した結果を図 4 に示す。スパイク部の誤差量が大幅に低減されていることがわかる。しかし、図 3、図 4 共に形状上部において食い込みが見られ、NC プログラム修正後の図 4 においてはかなり大きくなっている。この部分は cutter パスの始点・終点に当たる部分であり、切 NC プログラム修正による補正が二重にかかったことから食い込みが拡大したものと考えられる。

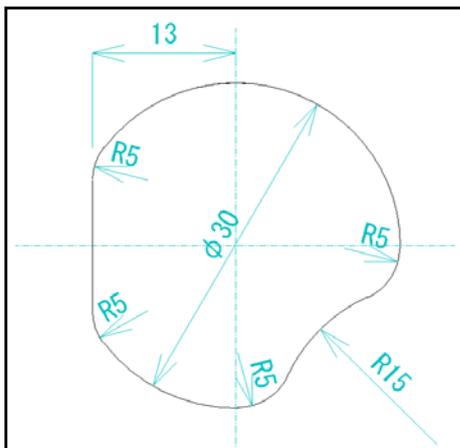


図 2 実験ワーク形状

表 1 加工条件 (仕上加工)

被削材	A7075
切削速度	189 m/min
送り速度	200 mm/min
径方向切込	0.02 mm
軸方向切込	3 mm
突き出し量	30 mm

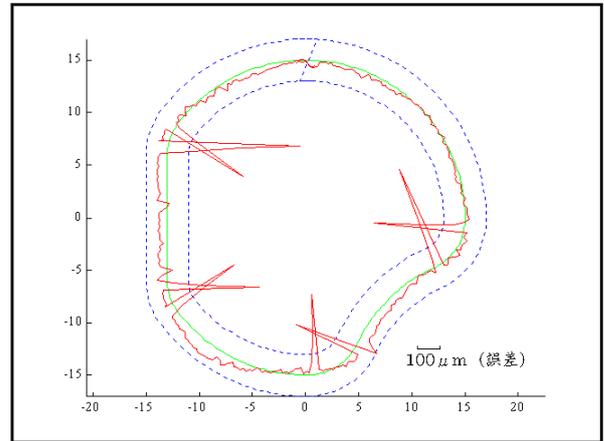


図 3 形状誤差 (修正前)

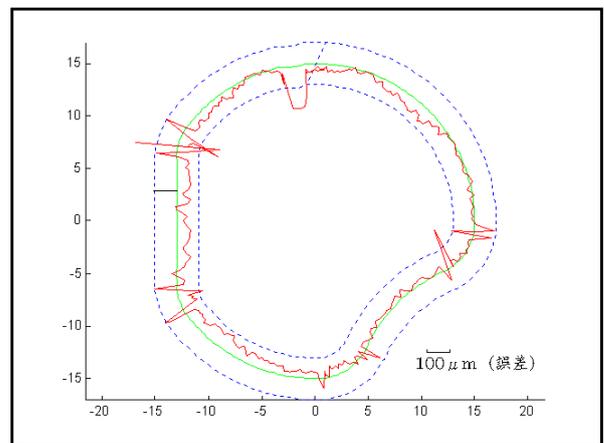


図 4 形状誤差 (修正後)

4 結言

測定データを用いた NC プログラム修正による形状精度の向上について検討を行った。

- NC プログラムを修正することでスパイク形状の誤差低減が可能であった。
- 切削開始・終了部分においては二重に切削が行われることから、異なる修正を考慮する必要がある。

ワイヤ放電加工における精度向上に関する研究（1）

機械電子・金属材料担当 樋口 英司

あらまし：金型加工分野をはじめとして機械部品加工に広く利用されているワイヤ放電加工の加工精度に悪い影響を与える要因を抽出、高精度加工への加工条件設定と寸法精度および形状精度の関係を調べ加工精度の向上を図る実験を行った。実験の結果、テーブル送り速度、放電エネルギーおよび加工液電導度が高く、電極走行速度が中程度の条件に比較的、寸法精度および加工精度の良好な結果を得ることができた。

1. はじめに

放電加工は、銅などの柔らかいワイヤ（工具）で、超硬合金などの硬い材料を思いのままの形に加工（切断）できる。この時工具と被加工物のすきまは数ミクロンで、その間ワイヤ電極を巻取りながら、次々と放電を発生させ、糸鋸で二次元の輪郭を切断するように加工する。この加工方式をワイヤ放電加工方式、他方、特定形状の電極を用いて、その電極形状を投影加工する型彫加工方式がある。

ワイヤ放電加工は、金型・ジグ関連企業や微細で加工困難な形状の加工を得意とする企業などで一般的に広く用いられている。最近、開発された高精度ワイヤ放電加工機には、①加工精度 $\pm 3 \mu\text{m}$ 保証、②面粗さ $0.6 \mu\text{mRy}$ を実現した仕上げ回路、③仕上げ加工速度の向上、④高精度仕上げ加工制御、⑤統合適応制御テクノロジー、⑥最高水準の加工条件をサポート、⑦多様な加工に対応可能な内蔵CAD/CAM、など高速化・高精度化プロセスを付加したものが、いろいろと照会され機械の価格も高くなる傾向にある。

ワイヤ放電加工機だけでなく他の工作機械も同じであるが、高精度・高機能加工機を導入すれば素人でもある程度の加工精度までは加工が可能になる。しかし、ものづくりの観点や諸般の事情から一概に新鋭機械の導入に諸手をあげることはできない。既存の設備を用いて同業他社より一歩優れた加工付加価値をつけるために各企業では日々

努力を積み重ねノウハウを取得・保持され、それぞれの企業がノウハウをさぐり合う状況がある。

このことから、ワイヤ放電加工技術を体験しながら放電加工の条件設定に関する要因分析を行って機械的な面から最適加工条件をもとめ加工精度および形状精度との関係を調べた。

2. 実験

2. 1 実験方法

1) 被削材の選定

材料の硬さによる影響を把握するため硬さの違う2種類の材種を選定した。

用いた被削材のブロックは、市販されている仕上げプレートで、

幅 80mm ×長さ 200mm ×厚さ 20mm 材種

生材～SS400

ブリハードン鋼～HPM2T

(HRC37～41)

2) 加工形状および加工プログラム

加工形状および加工寸法は図1に示した内容である。

作成した加工プログラムはつぎとおりである。

10 G41

20 G01 X-1000 Y-1000

30 G01 X-25000 Y0

40 G03 X0 Y-10000 I0

J-5000

```

50 G01 X25000 Y0
60 G01 X1000 Y-1000
70 G01 X0 Y-8000
80 M2

```

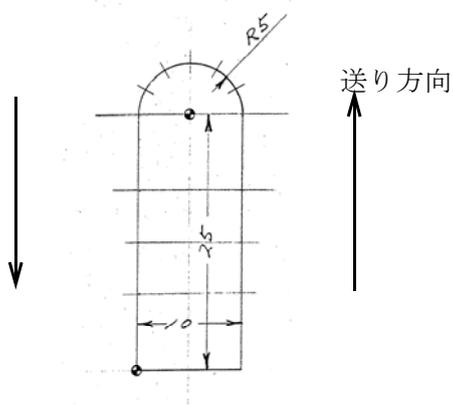


図1 加工形状と加工寸法

3) 加工精度の測定

図1に示した加工寸法や加工性状を把握するために加工後、(株) ミットヨ製 CNC三次元測定機 Bright BRT910を用いて測定した。

4) 使用工作機械

ワイヤ放電加工機 CONT HS-300
ブラザー工業(株)製 加工範囲 Xストローク
160mm× Yストローク260mm を使用した。

5) ワイヤ電極

材種 黄銅ワイヤ、 ワイヤ径 0.25mmを
使用した。

6) テーブル送り速度および電極走行速度の選定

ワイヤ放電加工の経験がないため機械メーカーから提供された加工データを参考にそれぞれ小・中・大の3種類を選定した。

2.2 制御因子

2.1項の検討結果をもとに、それぞれの因子ごとに3水準を選定し、表1の制御因子をL¹⁸直

交表に割り付け、ランダムに2回の繰り返し実験を行った。

制御因子			
水準	水準 1	水準 2	水準 3
因子			
A ワイヤ径	0.25		
B テーブル送り速度	1,000	2,500	4,000
C 放電周期	15	25	30
D 放電エネルギー	6	8	10
E 電極走行速度	4	6	8
F ワイヤ張力	8	10	12
G 加工液電導度	3	4	5
H 放電率	55	63	70
誤差因子:被削材(硬さ) SS400 HPM2T			
信号因子:オフセット量 0 300			
特性値 :寸法測定値			

表1 制御因子と水準

実験の当初計画では、ワイヤ径を2水準、信号因子のオフセット量を3水準に2回の繰り返し実験を行い、最適条件をもとめコスト面の比較まで検討する計画で実験を進めたが、組合せ条件により意外と長い加工時間を要するため急きょ一部計画を変更して実験を実施した。

3. 結果および考察

3.1 解析

実験から得られたデータの一部を表2に示す。

SN比と感度の解析に用いた計算式を以下に示した。

(1) 全体の2乗和 (S_t)

$$S_t = y_{11}^2 + y_{12}^2 + \dots$$

$$+ y_{22}^2 \quad (f = 36)$$

(2) 線形式 (L)

$$L_1 = (M_1 \cdot N_1) + (M_2 \cdot N_1)$$

$$L_2 = (M_1 \cdot N_2) + (M_2 \cdot N_2)$$

(3) 有効除数 (r)

$$r = M_1^2 + M_2^2$$

(4) 比例項の変動 (Sβ)

$$S\beta = (L_1 + L_2)^2 / (2 \times 1 \times r) \quad (f = 1)$$

(5) 比例項の差の変動 (Sβ × N)

$$S\beta \times N = (L_1^2 - L_2^2) / (2 \times 1 \times r) - S\beta \quad (f = 1)$$

(6) 誤差変動 (Se)

$$S_e = S_t - S\beta - (S\beta \times N) \quad (f = 35)$$

(7) 誤差分散 (Ve)

$$V_e = S_e / 35$$

(8) 有害部分の大きさを表す誤差分散 (Vn)

$$V_n = (S_e + S\beta \times N) / 35$$

(9) SN比 (η)

$$\eta = 10 \log \left(\frac{1}{2 \times 1 \times r} \right) (S\beta - V_e) / V_n$$

(10) 感度 (S)

$$S = 10 \log \left(\frac{1}{2 \times 1 \times r} \right) (S\beta - V_e)$$

表2のデータを前記の計算式により計算したSN比と感度はつぎのとおりである。

No	SN比 (db)	感度 (db)
1	17.86	1.08
2	25.29	13.06
3	6.11	-8.94
4	23.88	11.65
5	15.83	3.00
6	20.53	8.38
7	1.83	-10.07
8	27.31	14.01

No.	回	M1	M2
1	N1	0.7	0
	N2	0	0.7
2	N1	-0.4	-1.7
	N2	1.3	-1
3	N1	0	0.4
	N2	-0.7	-0.7
4	N1	-0.7	1.7
	N2	1	0.6
5	N1	1.3	0.6
	N2	0.3	0.3
6	N1	1.3	-0.6
	N2	-0.6	-1
7	N1	0.7	0
	N2	1.3	-0.4
8	N1	-0.6	2.3
	N2	0	0.7
9	N1	0.3	-0.6
	N2	0.6	-1.6

表2 実験データ

SN比と感度から実験条件を比較するとナンバー8が両方とも高く今回の実験の中では良好な結果が得られた。

切断した10mm幅の左右端面の下、中、上および右側手前、中、奥(送り方向)、左側奥、中、手前(引き勝手)の寸法測定値を図示して比較するといずれの場合も中の部分に両端とは逆の現象を見ることができる。

すべてのデータを図示して下、中、下よび手前、中、奥を比較検討した結果、被削材のかたさおよび材種の違いに関係なく実験ナンバー8の実験条件の寸法図示がほぼ一致した。

実験ナンバー8の実験条件はつぎのとおりである。

テーブル送り速度	4mm/min
放電周期	25 μsec
放電エネルギー	10
電極走行速度	60mm/sec
ワイヤ張力	800gf
加工液電導度	5

(1. $7 \times 10^4 \Omega \text{cm}$)

放電率

55

データ処理を行った中から特徴のある実験結果を図2に示す。

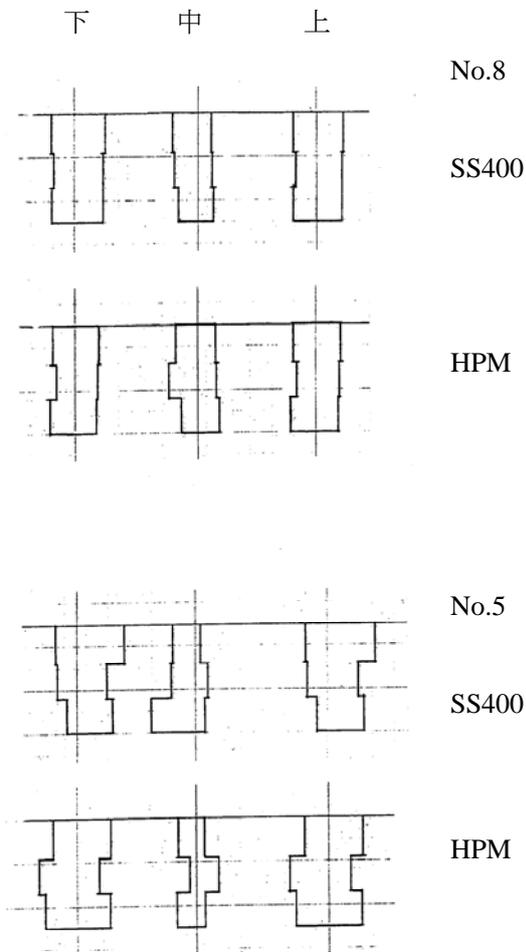


図2 実験結果

3. 2 問題と対策

ワイヤ放電加工後のワークの真直度を測定すると、一般的に中くぼみ形状になるといわれている。

その主な要因は、

- ①ワイヤは、加工中、上下のガイドに支えられ、放電による反発力のため振動し、ワークの中心部の振幅が最大になる。
- ②加工液は、ワークの上と下からかけられるが、

ワークの上下部と中央部では比抵抗が変わる。

ワークの上下部における比抵抗値は、中央部の比抵抗値より相対的に高いため、中央部の方が放電しやすくなり中くぼみ形状になる。

- ③加工クズが、中央部から排出されるため、二次放電が中央部で起こりやすく、中くぼみ形状になる。

No.8

中くぼみ形状(タイコ形状)の対策

SS400

- ①ワイヤ張力を強くする。

ワイヤ張力を強めにし、ワイヤの振幅を極力小さくする。また、上下ワイヤガイドのスペンを短くする。

HPM

特に、上部ガイド位置は、ワークの上と下の寸法に大きく影響する。

- ②加工液の比抵抗を下げる(電導度を上げる)

電気を通しやすい状態で加工する。ワークの上下部と中央部の比抵抗差が少なくなる。

- ③加工速度を速くする。

加工進行方向の放電を主体にし、ワイヤの左右方向の放電量を相対的に減らす。

No.5

SS400

HPM

4. まとめ

本実験をとおして確認できた部分や、今後さらに検討が必要な部分を列記する。

- (1) 評価(計測)特性値に真直度を用いる。

真直度のデータからタイコ部分の高低部の差を求め加工条件の評価を行う。

コーナ部のダレに関する評価特性値に何がベターなのか十分な検討が必要。

- (2) 信号因子としてオフセット量より被削材の厚さを大中小の3水準に設定すれば実験精度を上げられないか

- (3) ワイヤの振幅を極力小さくするためワイヤ張力を強くする。

- (4) ワイヤガイドのスペンを極力短くする。

機械の構造上、下側のアーム形状の変更も必要。

参考文献

(5) 電導度を極力上げる。
電気を通しやすい状態にする。

(6) 加工速度を速くする。
加工進行方向の放電を主体にし、ワイヤの左右方向の放電量を相対的に減らす。

1) 三菱電機（株）著、監修／斎藤辰男：『図解 放電加工のしくみと100%活用法』

2) 監修 向山芳世：テクニカボックス. 37形彫・ワイヤ放電加工マニュアル

3) 樋口：『高強度材料の切削に関する研究(3)』滋賀県東北部工業技術センター研究報告（平成12年度）

球状黒鉛鑄鉄品の鑄造残留応力について（１）

機械電子・金属材料担当 佐藤 眞知夫

球状黒鉛鑄鉄品は、比較的強度の高いことや適度な靱性も有していることから広い産業分野で構造物や機械部品等の素材として用いられ、近年はより一層の高品質化や高機能化を目指して、鑄造法の改良や組織制御、熱処理・表面改質など機械的性質の向上を目的とする研究が関係学会や業界で行われている。

自動車関係などの輸送機械分野ではコスト低減のための生産の合理化の必要から、軽量かつ高精度で鑄造欠陥のない鑄物部品の製造が重要視され、この動向は、今後、他の鑄物製造分野にも加速的に波及すると推測される。

鑄鉄鑄物の薄肉・軽量化にともなって生ずる問題は種々あるが、そのなかで鑄造残留応力の存在が製品強度にどのような影響を及ぼすか、未だ十分な研究が行われていない。そこで、鑄鉄製バルブを一例として若干の測定試験を行い、この問題を考えるデータを得ることとした。

1. はじめに

銑鉄鑄物（ねずみ鑄鉄品、球状黒鉛鑄鉄品）は機械構造物や部品等の素形材として使用されるが、このうち球状黒鉛鑄鉄品は強度、靱性に優れることからその占める割合が増勢で推移してきた。（生産量 125 万トン、約 34%、2001 年機械統計年報、以下同じ）しかし、生産量そのものは 89 年を下回る数字である。

生産量の低下はバブル経済崩壊後の全産業の長期不況による需要減が素材産業である鑄造業にも及んでいる結果である。

また、その主な用途別割合では、鑄鉄管（56.4 万トン）を除くと自動車用（74.4 万トン、約 59%）、産業機械器具（16.3 万トン、13.0%）、土木建設・鉱山機械（10.4 万トン、8.3%）の順である。⁽¹⁾

一方、鑄物単価は多種少量の自動車用は 189¥/kg とねずみ鑄鉄に近く、特殊材質・高仕様の一品ものロール・鑄型・定盤等が 287¥/kg、電気機械用 269¥/kg と大きな差がある。さらに鑄物の総平均単価は 205¥/kg で、1996 年以降 5 年間で 6%下がっている。⁽²⁾

価格低下の背景には、消費・設備投資の冷え込みによる全般的なデフレ経済の進行や円安傾向にも拘わらず、自動車・産業機械製品等の輸

出振興対策と引き換えの国内ユーザーの海外からの部品調達強化戦略にあると言われている。

（とは言え、銑鉄鑄物の国内生産に対する輸入割合は少しずつ伸びてはいるがまだ 2～3%である。）さらに自動車産業等に象徴的なように国際的価格競争の下で、最大限の利益確保のため製造原価の低減に合わせた供給先に対する単価引下げの強制などが大きな要因と考えられる。

（例えば 94 年以降、自動車を構成する部品の価格を数年間で 20%以上下げるという自動車会社の方針による。⁽³⁾）

現在の経済不況下で、新分野の需要開拓や設備投資は極めて困難な状況にあるが、省エネルギー及び廃棄物の低減とその再生・有効利用などの環境管理システムの確立、作業環境の改善、IT の活用など生産技術と販売戦略の革新に向け不断の努力が行われている。

今後の国内生産量の推移、海外からの輸入の行方についてはさまざまな要因が絡み、容易に予測できないが、小型化・軽量化を要求される工業製品などは鉄鑄物から他の材料（例えばアルミなどの軽合金）への転換が進むことも考えられる。他方で、他の材料にない特性を活かしながら薄肉化、抜け勾配の最小化によって、軽

量化を極限までねらっていけば価格の問題もあり、すべての鋳鉄鋳物が取って替わられることはないともみられる。⁽⁴⁾

世界各国の鋳造業の現況を概観し、分析するなかでこれからの日本の鋳造業の再生発展のかぎは、鋳物の良さを生かした商品づくりであり、NET SHAPE（機械加工、組立レスの商品）、DESIGN IN（製品機能による受発注）などをキーワードとする見方がある。⁽⁵⁾

ここで、バルブの素材としての鋳鉄鋳物をみると、バルブは製品単体として取引され（自動車のような組立部品ではない）、また、その用途によっては互換性や強度の確保のため寸法形状、材料と肉厚を規定した規格があって、製品設計上、自由度の制限がある。⁽⁶⁾ 上記に述べた軽量化というテーマも、現状ではさし迫った研究開発課題とはされていない。

しかし、流れとしては JIS 規格を ISO 規格に整合させる必要から、バルブや配管部品の JIS 規格を製品規格から性能規格へ変える方向にある。⁽⁶⁾

さらに、中小バルブ製造業では製造原価に占める直接材料費は 1/3 を超えていて⁽⁷⁾、一層のグローバル経済の進行下で、製品コスト低減策としてのこの面からのアプローチは近い将来不可避となろう。既に自動車用鋳物分野では先進メーカーを中心に薄肉軽量化のための CAE を駆使した鋳造方案設計の研究開発や鋳造後の冷却速度を制御して熱処理工程を省くなど生産技術改良の試行、施策が行われている。^{(8) (9)}

製品の薄肉軽量化を図る上で、技術的問題となるのは、①寸法精度 ②湯境い欠陥の発生 ③チル生成 ④引け欠陥などであるが、⁽¹⁰⁾ この他に鋳造残留応力の問題がある。^{(8) (11)}

鋳造残留応力は、鋳込み後の冷却過程で、肉厚変化から凝固冷却速度の不均一により内部応力を生じ、製品の変形、割れの原因となる。

鋳型内の冷却凝固速度は、鋳込み温度、型ばらし温度、材質、鋳型・中子の強度、鋳物形状

・肉厚、鋳造方案（とくに湯口、堰の位置）などでその様相が異なる。⁽¹²⁾

通常、鋳造残留応力を除くには、応力除去焼鈍が行われるが、製造コストを抑え、生産リードタイムを短縮するなどの理由から鋳放しで用いられることも多い。

しかし、薄肉化、ニアネットシェイプ化を進める過程では残留応力はこれまで以上に問題となり、その防止技術、除去技術は重要さを増すと考えられる。⁽⁸⁾

機械加工、溶接加工等ともなう残留応力の研究は多く、疲労強度問題に関連する発表も行われているが、鋳造残留応力については公表されている文献もきわめて少なく、鋳物製品がどのような場合に、どの程度の大きさであるのか、見当がつかないのが実状である。

そこで、球状黒鉛鋳鉄製バルブ鋳物を一例として、鋳造残留応力の測定を試みた。

2. 試験方法

2.1 試験目的

球状黒鉛鋳鉄製仕切弁の弁箱を供試品として、外表面部の残留応力の測定を行い、引張または圧縮残留応力の別とその大きさを確認する。しかる後、試料の一個を適当な温度で焼きなましを施し、残留応力を除去する。

その後、弁箱に内圧をかけ外表面部の歪み（ひずみゲージによる）及び変位の測定を行い、内圧による応力と弁箱の変形量を、熱処理を行わない試料と比較し、弾性域において鋳造残留応力がこれらにどの程度影響を及ぼすか検討する。

2.2 供試品

供試品として、同一ロットの水道用ソフトシール仕切弁の弁箱（鋳放し品、呼び径 75 mm）2 個及びフタを用意した。材質は FCD450 相当である。

2.3 測定方法

理学電機(株)製 X 線応力測定装置 MSF-3M を使用し、 $\sin^2\psi$ 法により測定した。若干の

予備測定を行い、概ね並傾法かつ入射X線角度固定の $\phi 0$ 一定法により測定した。

供試品は鋳放しであるが、砂落とし、スケール落としのショットブラスト処理が施されている。

文献⁽¹³⁾によると、ショットブラストを施した鋳物は、鋳肌の表面硬化及びマイクロ組織の変化（表面近傍の球状黒鉛が変形）がみられ、深さ方向の応力分布は、表面部で -400 MPa 、表面から約 $250\ \mu\text{m}$ の深さで $-100\text{ MPa} \sim -200\text{ MPa}$ （この違いはショットの加工条件による）の圧縮残留応力が存在し、さらに深部に向かって徐々に減少していることが報告されている。なお、ショットをブラストをかけない場合は、 $-20\text{ MPa} \sim -35\text{ MPa}$ 程度である。

また、鋳肌表面から約 1 mm 深さまで表面硬化の影響があるとされている。

鋳造残留応力の測定は、ショットブラスト加工の影響層を除去する必要がある。そこで、黒皮面の残留応力を測定すると同時に、表面から約 1 mm をディスクグラインダで研削除去し、加工層の影響が残らない程度まで、電解研磨（研磨液＝過塩素酸5容＋無水酢酸14容＋純水1容の混合液）を行った後、残留応力を測定した。

測定箇所は多いにこしたことはないが、測定時間の関係もあることから、内圧が作用したときに応力が比較的顕著に現れる図1に示す×印の位置とした。⁽¹⁴⁾ただし、バルブ側面部中央（ふたフランジの下部）及び配管接続円筒部と弁箱胴部とが交叉するコーナー部分については、測定ヘッド（ゴニオメータ）と被測定物が干渉するため測定は不可能であった。

[測定条件]

- ① X線管球：標準C r
- ② 光学系：平行ビーム法
- ③ 焦点・試料間距離： 110 mm
- ④ 無歪み 2θ 角度： 156.08°
- ⑤ 走査範囲： $150.00^\circ \sim 163.00^\circ$
(一部、 $153.20^\circ \sim 160.00^\circ$)

⑥測定法：並傾法， $\phi 0$ 一定法

⑦ピークサーチ方法：半価幅中点法

⑧検出器：シンチレーションカウンタ

⑨入射X線の揺動： $2\theta - \sin^2\phi$ の直線性が悪い場合に、 $0.2^\circ \sim 0.5^\circ$ の揺動をかけた。

⑩照射場所のマスキング：ショットブラスト硬化層の除去、電解研磨等により表面形状に曲率が生じやすいため、 5ϕ のマスキングをした。

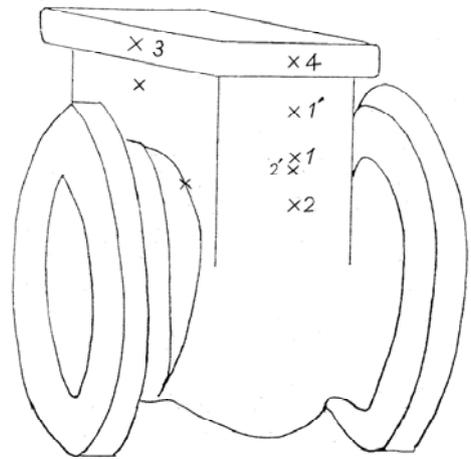


図1 残留応力測定位置

3. 試験結果及び考察

測定結果を表1に示す。測定位置のX方向は仕切弁を正立させたとき、水平面とカウンタの 2θ 操作面が一致する方向を、Y方向は垂直面が一致する方向を意味する。

2個のサンプル（VALVE A及びVALVE B）のうち、VALVE Aの黒皮面では、測定位置1、4の近傍（ふたフランジ上面部）及びふたの黒皮面にそれぞれ -304 MPa 、 -374 MPa 、 -409 MPa の圧縮残留応力が認められたが、これらはショットブラストにより生成されたと考えられる。

測定位置2のY方向に $-100 \pm 48\text{ MP}$ 、測定位置3のY方向に $-60 \pm 24\text{ MPa}$ の圧縮

残留応力が検出されたが、それ以外の測定位置では応力値は小さく、それに対して信頼限界幅は大きく、明確な応力の存在が認められなかった。VALVE B についても同様結果が予想され、測定に要する時間の関係でこの測定は中止した。

鑄肌をディスクグラインダで除去後、電解研磨を行うと測定面がどうしてもある程度の曲率を持った凹状になりがちで、測定精度は測定面の平面度の状態に左右されやすい。

そこで、VALVE A の黒皮をグラインダで軽く除去後、ヤスリ仕上げで深さ約 1 mm 削って平坦にし、サンドペーパー (350 #) で磨いた後、なるべく測定面が凹状にならないよう注意して電解研磨を行い、再度測定した。測定精度向上策として、測定面に直径 5 mm のマスキングをし、測定中の入射 X 線に揺動 (0.2°) をかけた。

その結果、測定位置 4 の X, Y 方向にそれぞれ -1.24 ± 4.6 MPa、 -2.42 MPa の圧縮残留応力が認められたが、測定位置 1、2 及び 3 については応力値は小さく、信頼限界幅も小さくならなかった。また、位置 2 の X 方向について反対側 (試料 180° 回転) から測定したが、値は大きく異なった。

鑄造残留応力は今回の測定では検証できなかったが、追加実験として、熱処理による残留応力の付加効果を確認するため、VALVE B を流動層式加熱炉で変態を起こさない 823 K まで昇温 (275K/1hr) 後、1 hr 保持した後、空冷 (急冷) したものを測定したところ、このような条件では熱処理による残留応力は生じないし、ショットブラストによる生じた圧縮残留応力は殆ど消滅することが分かった。加熱後、徐冷 (炉冷) をしなかったが、応力除去焼きなましの効果が現れたと考えられる。

また、内圧作用時のひずみによる応力及び変位測定を行って、残留応力による相乗効果を試験する予定であったが、残留応力を確認できなかったため、実験は取り止めた。

鑄造残留応力が明確には認められなかった要

因としては、バルブの弁箱は、胴部及び配管フランジに続く円筒部などの肉厚がフランジ以外にはほぼ同様であることから、鑄物の肉厚不同による残留応力生成に対する寄与率は減少する可能性は考えられる。しかし、鑄造残留応力は鑄物形状の相異でも各部の冷却速度の不均一さにより生じるため、一概には言えない。その他の原因として、今回、測定に用いた供試品は鑄造後ほぼ 1 年を経過していたため、応力弛緩による残留応力の減少ないし消滅も考えられるものの、鑄込後の鑄物の変形や鑄造後の長期にわたる時効的な残留応力の変化、変形の仕方などに関し、系統的に行われた実験データ、事例報告等が発表されていないため安易に結論づけることは出来ない。(多くの鑄造工場で、経験的に把握されていることは想像できる。)

今後の方向として、供試品形状、鑄込条件、鑄物の結晶粒度、組織、組成、後処理等の諸条件を勘案した上で、最も適切な残留応力測定方法を確立し、鑄物の薄肉軽量化のための基礎的データを得心することとしたい。

参考文献

- (1) 堤, 石原: 平成 13 年の素形材工業・工学年鑑—総論, 素形材, Vol.43, No.4, P7,P25 (2002)
- (2) 岡田: 平成 12 年の素形材工業・工学年鑑—3.鑄造, 素形材, Vol.42, No.4, P26 (2001)
- (3) 石原: 日本の球状黒鉛鑄鉄鑄造業の現状と今後我々のやるべきこと; 素形材, Vol.41, No.10, P2 (2000)
- (4) 同上; 素形材, Vol.41, No.10,P4 (2000)
- (5) 田村: 特集「新時代の世界と我が国の素形材産業」, 世界各国の鑄造業の現況; 機械振興, 2001,11
- (6) 近藤: 鑄鉄の歴史と使用制限, バルブ技法, Vol.12, NO.1 (1997)
- (7) (社) 日本バルブ工業会: バルブ工業概況調査報告書, 平成 11 年 7 月
- (8) 加藤, 山本, 松本: 21 世紀の鑄物工場, JACT

NEWS,No.527,P25(2000.11)

- (9)小倉, 水野, 佐藤: 高実用性鋳造C A Eシステム, JACT NEWS,No.513,P25 ~ 29(1999.9)
- (10)堀江: ダクタイル鋳鉄の最近の進歩, 日本鋳造工学会技術講習会「薄肉・厚肉ダクタイル鋳鉄の製造と欠陥防止対策」, P1(平成11.5)
- (11)株豊田自動織機, 鋳造・アルミ部門,
<http://www.toyota-shokki.co.jp/saiyo/ch04/arumi/>
- (12)(社)日本鋳物工業会: 鋳鉄鋳物の鋳造方案の考え方(コロナ社), P27(昭和46.9)
- (13)中島: 球状黒鉛鋳鉄の強度特性に及ぼす鋳肌の影響, (社)日本鋳造技術協会, 平成13年度春季大会講演要旨, P34(2001)
- (14)酒井他: バルブ製品の性能に関する研究, 滋賀県立機械金属工業指導所業務報告, P26(1992)

表1 水道用ソフトシール弁弁箱(呼び径75mm)残留応力測定値 (MPa)

測定位置 供試品	1		1'		2		2'		3		4		4(ふたフランジ上面)	
	X方向	Y方向	X方向	Y方向	X方向	Y方向	X方向	Y方向	X方向	Y方向	X方向	Y方向	X方向	Y方向
VALVE A	-304±5 (黒皮面) -36±31 (マスク無/ 揺動0.5°) 19±87 (揺動0.5°)	-28±36 (マスク無) -37±19 (揺動0.5°)	-77±32 (マスク5φ 揺動0.2°)	-5±59 (マスク5φ 揺動0.2°)		-100±48 (マスク無)	-89±45 (マスク5φ 揺動0.2°)	-72±63 (マスク5φ 揺動0.2°)	37±32 (マスク5φ 揺動0.2°)	-60±24 (マスク有)	-46±9 (マスク有) -124±46 (マスク5φ 揺動0.2°)	-242±22 (マスク5φ 揺動0.2°)		-374±13 (黒皮面)
VALVE B											31±20 (マスク有)			
VALVE B (A)	41±47 (マスク有) 8±24 (マスク有/ 揺動1°) -27±40 (試料180° 回転)										-13±3 (マスク有)		-18±2 (黒皮面)	-31±6 (黒皮面)
VALVE Bonnet (ふた)	-409± (黒皮面)													

- * VALVE A 及び VALVE Bは同一ロットのもの。VALVE B(A)は、VALVE Bを流動層式加熱炉で823Kまで昇温(275K/1hr)後、1hr保持した後、空冷したもの。
- * ゴシック数字は、測定面を鋳物のショットブラスト処理で生成される圧縮残留応力層の深さを約1mmと見積もり、相当分をディスクグラインダで除去後、電解研磨を行い、測定した測定値。したがって測定面は全体的に凹状を呈している。
- * 太字ゴシック数字は、測定面の平面度の状態が測定精度に影響するため、鋳肌面をグラインダで軽く除去後、ヤスリ仕上げで深さ約1mm削って平坦にし、サンドペーパー(350#)で磨いた後、測定面が凹状にならないよう電解研磨を行い、測定した測定値。

金属陶器の研究（第二報）

— 砂鉄・ベントナイト系可塑性材料の焼成試験 —

機械電子・金属材料担当 川澄一司

あらまし：砂鉄にベントナイトを混ぜた水系の可塑性材料を成形・乾燥後に焼成し、焼成体の基本的な物性を試験した。

1. はじめに

本研究は、金属のように電気を通し、磁石に着き、しかも陶器のように可塑成形が可能で、窯により焼成ができる材料、すなわち金属陶器とでも言えるような材料の開発を目的に実施された。H12年度においては、砂鉄にベントナイトを混ぜ水系の材料とし、その可塑性を試験した。詳細は文献①を参照されたい。

H13年度においては、前年度に研究した可塑性材料を成形・乾燥後、温度と雰囲気を変えながら焼成し、焼成体の基本的な物性を試験した。また、めっきによる焼成体の表面処理試験も実施した。

2. 試料の作成条件

2-1 原料

主原料は Fe_3O_4 を主成分とするニュージーランド産の砂鉄ⁱを用いた。可塑性付与材にはNa型モンモリロナイトを含む米国ワイオミング州産のベントナイトⁱⁱを用いた。いずれも市販品を粉碎せずに使用した。原料の元素や鉱物組成、粒度分布等については参考文献①を参照されたい。

調合は砂鉄92%に対しベントナイト8%である。乾燥粉末の状態から少しずつ蒸留水を加えながら混練し、耳たぶ程度の固さの可塑性材料を調整した。

2-2 成形・乾燥

100 × 30mm の金型に離型材料として短冊形に切った新聞紙を敷き、100g の可塑性材料を詰め

込み、湿式プレスⁱⁱⁱで1tをかけ直方体の試験片を成形した。脱型後の試験片は自然乾燥させた。

2-3 焼成

焼成は11種類のパターンにより実施した。各々の最高温度は1200℃から20℃刻みで1380℃までの範囲とし、いずれのパターンでも最高温度を30分間保持した。最高温度が1200℃から1300℃までのパターンでは N_2 ガス100%の雰囲気とし、1300℃から1380℃までの条件では N_2 95%に対し CO_2 5%の混合ガスによる還元雰囲気とした。

焼成には電気炉^{iv}を改造した雰囲気炉を用いた。すなわち電気炉内に耐火物によって密閉された箱状のマッフルを作成し、マッフル内に試料を設置し焼成した。マッフルには炉の外部から2本の磁器管を接続した。その内の1本にはボンベから調圧器を通して雰囲気ガスを打ち込み、他の1本から排出されるガスは冷却管を通してから炉圧計に流した。雰囲気ガスは昇温時だけではなく冷却時にも流した。温度測定・制御のための熱伝対の先端は改造の都合によりマッフルの外部に出した。マッフルの外部のほうがマッフル内部よりも炉の発熱体に近いため温度が高い。したがって試験片の温度は以下のデータに示す温度よりも低いはずである。推定で10～20℃の誤差があることを諒承されたい。

なお、各焼成条件で2本ずつの試験片を焼成した。以下のデータは2本の平均値である。

Fig.1 焼成パターン

	最高温度 (°C)	雰囲気ガス (%)	最高温度時 の炉圧 (Pa)
1	1200	N ₂ 100	147
2	1220	N ₂ 100	213
3	1240	N ₂ 100	200
4	1260	N ₂ 100	213
5	1280	N ₂ 100	267
6	1300	N ₂ 100	280
7	1300	N ₂ 100:CO ₂ 5	213
8	1320	N ₂ 100:CO ₂ 5	180
9	1340	N ₂ 100:CO ₂ 5	153
10	1360	N ₂ 100:CO ₂ 5	153
11	1380	N ₂ 100:CO ₂ 5	153

3. 評価試験

3-1 水中重量法

焼成体の見かけ気孔率、吸水率、かさ比重を水中重量法により測定した。

見かけ気孔率と吸水率は焼成温度が高くなるほど低くなる傾向にある。しかし N₂ 雰囲気では 1280 °C と 1300 °C で焼成した試験片、CO₂ 雰囲気では 1360 °C と 1380 °C で焼成した試験片の見かけ気孔率・吸水率がさほど変わらない。

1200 ~ 1300 °C で焼成した試験片の見かけ気孔率は 20 ~ 30 % にも達している。ほとんど多孔質材料と呼べる水準である。それに対し 1340 ~ 1380 °C で焼成された試験片の見かけ気孔率と吸水率は一般陶器並である。

かさ比重は焼成温度が高いほど高くなる傾向にある。しかし、N₂ 雰囲気では 1280 °C と 1300 °C で焼成した試験片、CO₂ 雰囲気では 1360 °C と 1380 °C で焼成した試験片のかさ比重がほとんど同じである。

鉄の比重がおよそ 7. 2、陶器の比重が 2. 2 程度であるから、1350 °C 程度で焼成した金属陶器のかさ比重は鉄と陶器の間ぐらいである。

Fig.2 見かけ気孔率

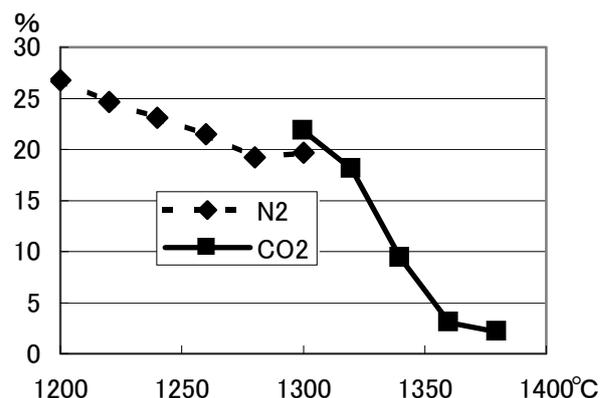


Fig.3 吸水率

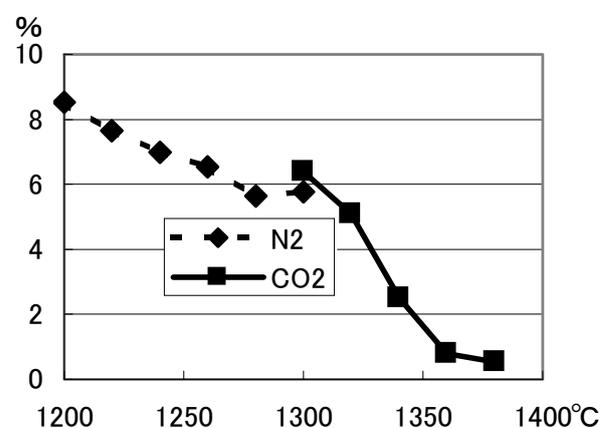
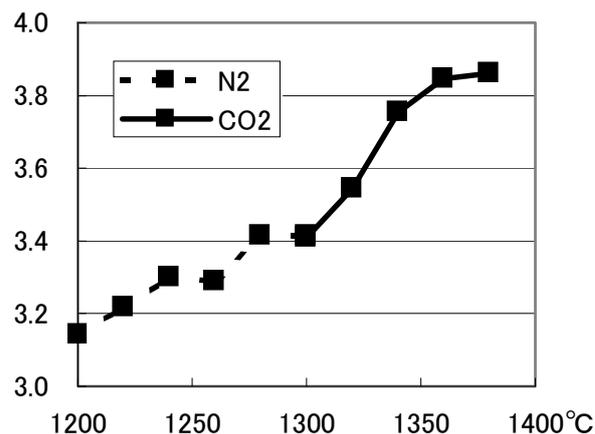


Fig.4 かさ比重



3-2 曲げ強さ

表面を研磨した焼成体の 3 点曲げ強さを JIS R1601 に準拠して万能試験機[†]により測定した。それぞれの焼成温度で 2 本の試験片を 3 ヶ所ずつ破断してデータを取ったが、平均を求めても数値にばら

つきが大きかった。値が不規則となった理由は焼成体の内部に密度差があったためである。破断面をルーペで観察すると、試験片内部の密度差が大きい部分が界面となって割れていることがわかる。この密度差は試験片を成形した際に可塑性材料を十分に脱泡せずに金型に指で押し込みプレスしたため生じたものと考えられる。ろくろ成形した酒盃型の試験片を 1350 °C で焼成したところ密度差の問題は生じなかった。ろくろ成形では脱泡された可塑性材料の塊を回転させながら薄く引き延ばすため気泡が入り込む余地がなく、また粒子が均等に配向するため目立った密度差が生じないものと考えられる。

一部の焼成体では 60MPa を超える曲げ強さを得ることができた。これは一般的な陶器と磁器の間ぐらいの強さである。

Fig.5 曲げ強さ

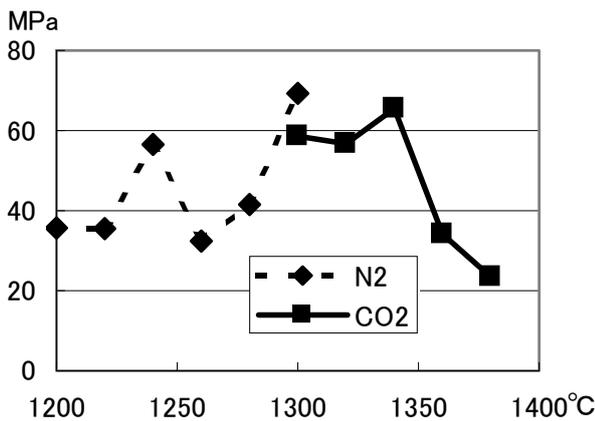
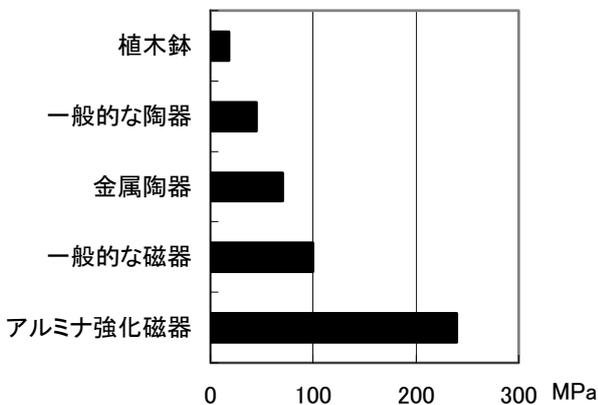


Fig.6 陶磁器との曲げ強さの比較

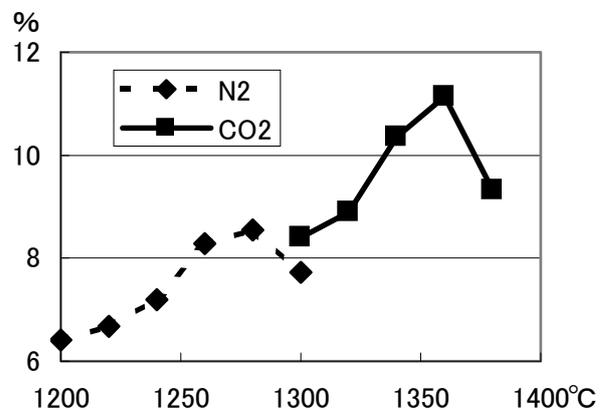


3-3 収縮率

焼成体の全収縮率を求めた。おおまかに言えば高い温度で焼成した試験片の収縮率が高い。しかし N₂ 雰囲気では 1300 °C で焼成した試験片の収縮率が下がり CO₂ 雰囲気では 1380 °C で焼成した試験片の収縮率が下がった。これは過焼結により液相反応が進みガスが発泡し素地が膨張したためである。

1340 °C および 1360 °C で焼成した試験片の全収縮率は 10 ~ 12 % の範囲内である。これは一般的な陶器の全収縮率と同等である。

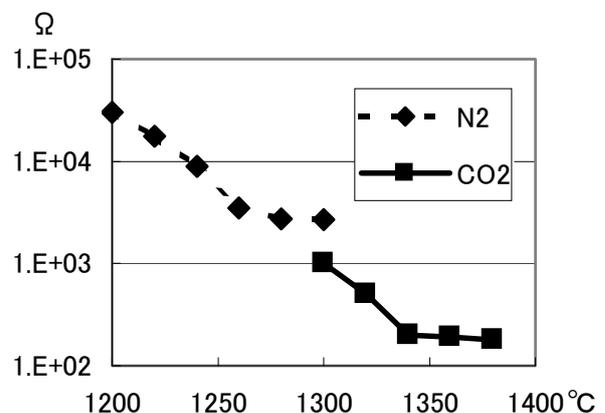
Fig.7 全収縮率



3-4 電気抵抗値

検電器により焼成体の電気抵抗値を測定した。電極の間隔は 10 mm である。高い温度で焼成した試験片ほど電気がよく流れる。しかし 1340 °C 以上で焼成した試験片の電気抵抗はいずれも近似している。

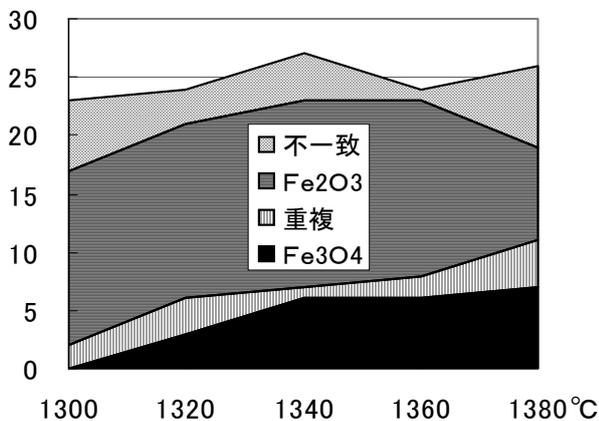
Fig.8 電気抵抗値



3-5 鉱物組成

還元雰囲気焼成した試験片の表面を平らに研磨し、X線回折装置^{vi}により鉱物組成を調べた。回折装置に付属するソフト^{vii}により、焼成温度別に鉱物のピーク面積の総和を求め、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の簡易的な定量を実施した。原料の砂鉄の主成分は Fe_3O_4 であるが、低い温度で焼成すると Fe_3O_4 はそのほとんどが Fe_2O_3 に変化してしまう。 Fe_3O_4 の相対的な量は焼成温度が高くなると増加する。しかし1340℃以上の焼成ではさほど急激に増加していない。この傾向は電気抵抗値と同じである。

Fig.9 ピーク面積の総和



4. 電解めっき試験

焼成体の機能性の向上を目的とし、試験片に銅の電解めっきを施す試験を実施した。焼成は1350℃、 $\text{N}_2:95\% : \text{CO}_2:5\%$ 雰囲気である。陰極となる試験片とφ2mmの銅線をコイル状に巻いた陽極をマグネチックスターラで攪拌したビーカー中のめっき液にワニ口クリップで挟み電気コードで吊り下げ直流を通した。試験片の液中の部分は数分間で赤銅色に変化し、30分間ほど電気を流すと十分な厚さにめっきされた。めっきの表面を2000番の紙やすりで研磨すると、金属銅の光沢が得られた。めっき表面にセロファンテープを貼り付け、勢いよく剥がしてもめっきは剥離しなかった^{viii}。銅めっきの上層にクロムやニッケルなどの電解めっきを施すことも可能であると考えられる。なお、通電とともに試験片

が抵抗体となり発熱し、めっき液から湯気が立った。実際の生産にあたっては液温の管理に注意すべきである。

Fig.10 めっきの条件

硫酸銅五水和物	220 g / l
硫酸	60 g / l
塩化ナトリウム	50 mg / l
電流	40A
陽極	φ 2mm 銅線
陽極と試料の間隔	約 30mm
時間	約 30分

Fig.11 銅めっきされた試験片（研磨前）



5. まとめ

・砂鉄・ベントナイト系可塑性材料の焼成特性の概要を把握することができた。結論としては1340～1360℃、 $\text{CO}_2:5\%$ 雰囲気焼成した試験片の物性が金属に近いものであった。1350℃程度の還元で焼成された試験片は見かけ気孔率と吸水率が低く、かさ比重と曲げ強さが高い。また、 Fe_3O_4 が多く生成されるため電気抵抗値も低い。

・ CO_2 雰囲気の場合には1380℃で焼成すると液相

反応が過剰となり発泡する。曲げ強さも低下するので焼成温度には加減が必要である。

・良好な条件で焼成された試験片の見かけ気孔率、吸水率、曲げ強さ、全収縮率は一般的な陶器と同等である。かさ比重については陶器と鋳鉄の中間程度である。

・銅めっきによる焼成体の表面処理が可能であることが実証された。

6. 今後の課題

・成形方法の改善により試料内部の密度差を低減する必要がある。

・溶倒錘等により試料の温度を正確に測定し焼成を制御する必要がある。

・雰囲気ガスの打ち込みではなく、一般的な陶磁器同様にプロパンガスの燃焼による還元焼成や冷却還元の試験を実施すべきである。

・直径 30cm 以上の大型製品の試作も実施し、用途開発を推進する必要がある。

・電磁誘導による発熱体としての用途も考えられるので熱分析試験も実施する必要がある。

・電磁波遮蔽材料としての用途も期待される材料であるため、誘電率の測定もすべきである。

・材料の多孔質化により機能性を高める試験も実施したい。

v (株) 島津製作所製 オートグラフ AG-5KNI

vi (株) リガク製多機能 X 線回折装置
"RINT2200"

vii MDI 製 "JADE Ver.5"日本語版

viii 俗にスコッチテープ試験と呼ばれる。

参考文献

①『金属陶器の研究 第一報』川澄一司

滋賀県東北部工業技術センター

平成 12 年度研究報告書 2001

②『初級めっき』丸山清 日刊工業新聞社 1995

注

i キンセイマティック (株) 輸入・粉砕

「磁砂鉄 # 200」(下記と同品)

丸二陶料 (株) 販売 「黒浜」

ii (株) ホーゲン輸入販売 "Super Bond"

iii (株) 前川試験機製 手動式油圧プレス

iv 東海高熱工業 (株) 製「エレマ電気炉」

地域産業におけるデザイン創作支援

能登川支所

小谷 麻理

デザインには「スタイリング」としての役割だけでなく、モノづくりの現場の潤滑材となる必要がある。グループ支援を通じて、幅広く、総合的な視点からデザインを捕らえ、地域産業における新たな「デザイン」の方向性を検証した。

1. はじめに

企業の企画やデザイン担当者には、製品の「スタイリング」を検討する役割だけでなく、モノづくりの現場を幅広く、総合的な視点で捕らえる「意識」や「感性」を持つ必要がある。その為には技術的な指導だけではなく、人材育成も重要な課題である。以下の支援からひと・もの・ことのコーディネートを行い、地域産業における新たな「デザイン」の方向性を見いだせるよう検討した

2. 内容

デザイン創作の為の研究、支援

当センターのデザイン創作の為の機器や資料を利用して展示会用パネルやポスターを作成し、機器の活用と視覚効果を利用した提案を推奨した。



<作成サンプル>

現在までに作成したデザイン画やデザインソースとなる画像を整理し、閲覧しやすいように分類。

また、センター業務や産地の生産現場の記録として撮影してきた画像の分類と、変わりつつある生産現場の撮影を行った。これらの資料は、湖東

繊維工業（協）と協力し、収集を継続し、写真展やHPの作成、カタログ、ディスプレイ等に利用出来るよう分類、整理している。

情報収集

企業に有効と思われるデザインに関する書籍や資料、展示会情報など幅広い分野の情報を収集し、アイデア提案や指導に活用、企画担当者が必要に応じ利用出来るよう閲覧開放した。

人材育成、デザイン支援

<指導例・1>

地域資源「ひと・こと・もの」の活用と可能性を課題に、県内の繊維産地（湖西、湖東、長浜）と観光（石山寺観光協会、石山寺）、県内外の草木染め作家、デザイナーのコーディネートを行い、湖国21世紀記念事業へ参加し、地域の特徴を活かした製品開発や提案（プレゼンテーション）の支援、指導を行った。デザイナーや草木染め作家は県内で製造された素材を活かした作品を提案。繊維産地は滋賀県に関連する、源氏物語（紫式部、石山寺）や源氏の色目について学習し、かさねの色目をテーマにした製品の開発、発表を行った。



<湖国21世紀記念事業・石山寺>

< 指導例・2 >

(グループ支援) デザイン力向上や情報交換、産地のPRを目的として活動しているグループの運営と今後の目標、方向性について、デザイン力の向上だけでなく、産地イメージの提案(プレゼンテーション)や異業種交流、伝統技術(産地の特色)の見直し等のテーマを設け、月1~2回程度の勉強会を実施。産地PRのための展示イベントや「繊維の現場」の画像記録等を企画、指導した。



< 企画展の準備 >

また、能登川支所のデザイン関連資料やデザイン創作支援システム等の機器を設置した「デザイン検討室」を開放し、デザインや企画担当者の支援の他、デザインセミナー等を実施した。

3. おわりに

地域産業における「デザイン」を検討した場合、製品そのものを効率よく企画、デザインする技術や能力などのハード面の他に、個人や企業の「意識」「感性」「個性」「創造性」などのソフト面が非常に重要であると考えた。長期的かつ多角な視野で「デザイン」を捕らえる必要がある。その為にはまず、企画担当者の基本的な能力の育成から、今までとは異なった、情報の提供や人材との交流を提案する事により、ソフト面、クリエイティブな感覚の育成を推進した。その結果、ハード面に頼りがちであった企画から情報を活用し、自分たちの思い(コンセプト)をわかりやすく、効果的に提案することや、異なった分野との連携など幅広い視野での活動が行えるようになった。特に、今回指導例としてあげた、地場産業や小規模の企

業に対しては、発想や情報の流入間口が狭くなりがちであるため、グループでの支援が効果的であった。グループでの支援を通じ、個々の育成を図ることにより、個人の個性や企業の特徴を活用した自主運営力、自主企画力が高まり、さらに各々が新たなグループのリーダーや情報の窓口として活躍できる、継続力、応用力も身につけ活動し始めている。

これらの事柄や、社会の動向に柔軟に対応し、現実に即した指導・支援を行うためには単なる施設、設備の提供だけではなく、1) 雰囲気や活気まで含んだ「場」の整備。2) ステップアップの鍵となる「時(タイミング)」の調整。3) 人と人、民間と行政、地域と産業、大学や専門機関等、コーディネイトが今後の課題と考える。

絹を利用した福祉分野素材の開発

繊維・有機環境材料担当 鹿取 善壽
同 浦島 開
同 山下 重和

絹は光沢、色彩、風合いなどにおいて優れた性能を有するほか、保温性や吸湿性、放湿性など機能性にも優れている素材である。近年の研究において、絹は皮膚疾患に対して効果が確認されるなど、その注目度が急伸している素材である。

ますます進展する少子高齢化社会において、健康への関心は高くなり、衣料分野は勿論のことバイオテクノロジーの進展とともに医療、化粧品等非衣料分野への活用や研究開発も盛んに行われている。

今回、絹の良さを活かした新しい分野への活用を支援するためのシーズとして、開発を行った。

1. 目的

ハイブリッドシルクを活用したタオル地

芯糸に超弾性糸のスパンデックス7d、鞘糸に生糸35dからなるハイブリッドシルク糸は、製織後精練によって芯糸が収縮する特性を持った糸である。その収縮力を活かすことによって、織物を立体的（パイル状）な形状にし、人間の肌と同じタンパクの絹と織成された柔軟な風合いの特性を活かしたタオル地の開発。

ハイブリッドシルクを活用した健康マスク地

前述のハイブリッドシルク糸を活用し、織物の厚さや通気性を考慮した設計によるマスク地で、その軽さや触感からマフラーなど他への商品展開も考えられる。

既存の浜ちりめんを活用した商品開発

浜ちりめんの織物表面に毛羽加工を施すことによって、肌触りや風合いを改良し、乳幼児や高齢者向けの寝装用品としての活用を考えた試作で、リバーシブルな着尺としても利用可能な商品。

2. 試作概要

設計概要

健康タオル地

たて・よこ

370t/m・z $\left\{ \begin{array}{l} 713t/m \cdot s \cdots \cdots \text{ダ 付ミ-シルク} \quad 42d/3 \text{ 本} \\ 713t/m \cdot s \cdots \cdots \text{生糸} \quad 42d/3 \text{ 本} \end{array} \right.$

箆 3 4 羽 / 2.54cm (空羽 7 羽、入羽 1 羽入)

通巾 1 0 0 cm

製品巾 3 1 cm

打込本数 3本/cm

組織 平織

健康マスク地

たて・よこ

370t/m・z  713t/m・s・・・・・・ダ 付ミ-シルク 42d/1本
713t/m・s・・・・・・ダ 付ミ-シルク 42d/1本

箴 34羽/2.54cm(空羽7羽、入羽1羽入)

通巾 100cm

製品巾 27cm

打込本数 3本/cm

組織 紗織

既存縮緬の起毛加工

使用縮緬の種類

- ・古代ちりめん(生機)
- ・古代ちりめん(白生地)
- ・変りちりめん(生機)
- ・変りちりめん(白生地)

加工方法

- ・針布による起毛加工
- ・ペーパーによる起毛加工(ピーチスキン加工)

3. おわりに

和装産地の現状において、今後の和装振興は市場の低迷や需要の減退等、大変厳しい状況が続くと予想され、絹の良さを着尺だけに留まらずその有効性を十分発揮できる商品開発に活かせるようそのシーズとして提案を行った。

これらの試作品は、関係企業に技術普及講習会や日常の技術指導を通じて普及を図る予定である。