

平成18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

複合材料のリサイクルと相容化による新規ポリマー開発 (3)	1
有害物質捕集高分子材料の開発 I (4)	9
有害物質捕集高分子材料の開発 II (4)	15
健康衛生繊維製品の開発支援研究 -導電性繊維加工の開発-	20
廃棄天然資源の炭素化物を用いた機能性材料の開発 -ヨシ・竹からの活性炭の開発-	24
繊維製品の快適性評価に関する研究 -布団の素材による快適性への影響-	32
リアクティブプロセッシングによる汎用ポリマーの高機能化 (2) -PLAのガスバリア性向上について-	37
cBNコーティングによる超高速・軽切削ドライ加工システム	42
放電プラズマ焼結法による次世代電子材料の開発 -焼結条件の確立と通信用素子の開発-	47
アモルファス、ナノ結晶を有したタングステン系合金めっきの開発 -鉄-タングステン系合金めっきの熱による特性変化-	50
水熱合成による機能性無機材料の研究開発 (3)	55
接合技術に関する研究 -放電プラズマ焼結法によるAl合金とステンレス鋼との接合-	57
Co-extrusionによる異種材料の接合 -後方押出法によるA1070/AZ31およびAZ91/AZ31の接合-	59
高付加価値テキスタイルの開発支援	63
緋調格子ちりめんの試作	65

(2) 共同研究報告

プラスチック系一般廃棄物からの商業用の園芸プラスチック製品の 商品化と販売に関する研究	67
浜ちりめんの洋装化に関する研究 (2) -ブラックフォーマルウェアとしての適応性-	68
めっき作成技術の高度化	72

複合材料のリサイクルと相容化による新規ポリマー開発 (3)

繊維・有機環境材料担当 宮川 栄一

優れた機能や特徴を有する超臨界二酸化炭素 (CO₂) を利用して、疎水性であるポリエチレン内部にナノサイズの機能性無機材料を微分散させることによって、従来の溶融混練技術だけでは得られない新規高性能ポリマー (ナノコンポジット) の開発を試み、力学物性と熱物性を調べた。その結果、引張弾性率が大きく向上することが分かり、反応条件によって温度に対して直線的に熱膨張係数が変化するポリエチレンが形成されることが分かった。

1. はじめに

超臨界二酸化炭素は、脱有機溶媒、脱可燃性ガス、脱有害物質を実現する物質循環型・環境調和型溶媒として注目されている。一般に抽出や反応・重合溶媒として用いられることが多いが、ポリマー分野では、含浸によるガラス転移点 (T_g) や粘度の低下など可塑化効果を利用した成形加工に応用が広がっている¹⁾。たとえば、発泡、変性、アロイ化、複合化、表面機能化、微粒子化、多孔化、結晶高次構造制御、機能性物質導入などを目的としたポリマーの高機能化である。

本研究では、これらの優れた特徴を有する超臨界二酸化炭素 (CO₂) を利用して、疎水性であるポリエチレン内部にナノサイズの機能性無機材料を注入させ、従来の溶融混練技術だけでは得られない新規高性能ポリマーの開発を試みた^{2),3)}。第一法として、無機材料を溶融混練後に超臨界CO₂ 反応で微分散させる手法であり、第二法は、超臨界CO₂ 反応で無機材料をCO₂ と同時に内部に含浸させ、一定時間反応後、常圧に戻してCO₂ を除去・収縮させることによって閉じこめる手法である。

2. 実験

実験に使用したポリエチレンは、次の3種類である。LDPE は、SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. 製低密度ポリエチレン：LDPE #042 (M_w=198,000)、HDPE は、旭化成ケミカルズ製高密度ポリエチレン：サンテック HD

F184 (M_w=890,000)、UHMWPE は、三井化学(株) 製超高分子量ポリエチレン：ハイゼックス・ミリオン 150M (M_w=1,573,000)、および 340M (M_w=2,165,000) である。

これらのポリエチレンに 極性を付与するため、図1に示す日本ポリエチレン(株) 製マレイン酸グラフト重合 HDPE：ADTEX DH0200 (MA-PE)、および日本ポリエチレン(株) 製マレイン酸共重合 HDPE：REXPEARL-ET220X (MA-co-PE) などのマレイン酸構造を持つポリエチレンを用いた。

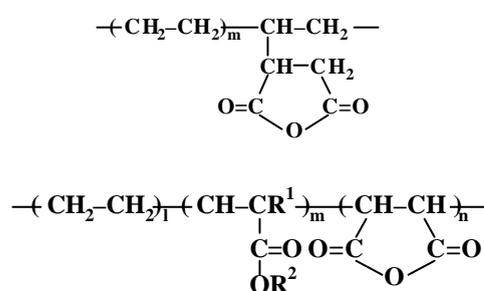


図1 マレイン酸変性ポリエチレン (上) とマレイン酸共重合ポリエチレン (下)

また、物性向上のためのモンモリロナイトは、クニミネ工業(株) 製クニピア-F (密度 2.5)、ナノシリカは、関東化学(株) 製の平均粒径 26nm (18.5 ~ 83.6nm) の粉末を使用した。

混練試料は、東洋精機(株) 製ラボプラストミル 100MR3 を用い、温度 190 ~ 200 °C、20rpm、15 分間混練して調製し、その後自然冷却してから(株) ホーライ製粉碎機 UG-280KGS により粉碎した。

試験フィルムは、テクノサプライ(株)製卓上型ホットプレス G-12 を用い、粉末またはペレット状試料を PET またはカプトンフィルム（ポリイミド）に挟んで、温度 150 ~ 200 で 5 ~ 10 分間予熱し、圧力 40MPa で 5 ~ 10 分プレスして厚み 0.3mm のフィルムに成形した後、流水で冷却したアルミ板に挟んで急冷して調製した。

また、ポリエチレンに架橋構造を付与するため、フィルムに電子線を照射した。照射は、日本電子照射サービス(株)つくばセンターで行い、照射装置は、RDI 社製ダイナミトロン 5MeV 電子加速器、電圧 2.0MV、電流 20.0mA、温度 23 ~ 24、湿度 56 ~ 60 % の条件下で行った。電子線の全照射量は 106.6kGy である。

超臨界 CO₂ 処理は、日本分光(株)製炭酸ガス相容化装置を用い、反応容器 50ml および 100ml (窓付き)、温度 40/63/70、圧力 20MPa の超臨界状態を 1/3/6 時間保持して反応を行った。本装置は、平成 18 年度日本自転車振興会補助物件である。

融点、融解熱は、理学電機(株)製示差走査熱量計 DSC8230 を用い、昇温速度 10 / min の条件で測定し、熱膨張係数 (CTE) は、理学電機(株)製熱機械分析装置 TMA8310 を用い、試験片：幅 5mm、つかみ間距離 15.0mm、昇温速度 10 / min、荷重 66.7mN/mm²、測定温度範囲：室温 ~ 90 - 110 の条件で測定した。

応力 - ひずみ曲線は、インストロン・ジャパン(株)製万能抗張力試験機 5569 型を使用し、上記フィルムから幅 4mm、つかみ間距離 20.0mm のダンベル型試験片を切り出し、引張速度 10mm/min の条件で求めた。

酸素 / 窒素ガス透過係数は、ジーエルサイエンス製混合ガス透過率測定装置 GPM250 を用い、透過面積 50cm²、温度 23 の条件下で等圧法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 ポリエチレンと無機物質の複合化

ポリマー中にナノサイズの機能性無機材料を複合化することにより、力学的、熱的性質の向上や、

透明性、ガスバリア性、難燃性に優れた特性を示すナノコンポジットが得られると言われており、高性能材料を創製できる可能性がある⁴⁾⁵⁾。

本研究では、モンモリロナイト（クレー）とシリカを用い、ポリエチレンの高性能化を図った。

図 2 に、モンモリロナイト (montmorillonite) の構造を示す。モンモリロナイトは、層状ケイ酸塩鉱物の一種であるスメクタイトに分類されるクレー（粘土鉱物）であり、図のように、ケイ酸塩四面体層 - アルミナ八面体層 - ケイ酸塩四面体層の 3 層が積み重なった構造をなす。その単位層は、厚み約 10 (1nm)、長さ 0.1 ~ 1 μm の薄板状構造を形成している。したがって、モンモリロナイトの層剥離構造による効果⁶⁾、曲げ弾性率、引張強さ、破断伸び、衝撃強さの向上、熱膨張係数の減少、熱たわみ温度の上昇、ガスバリア性の向上が期待できる。

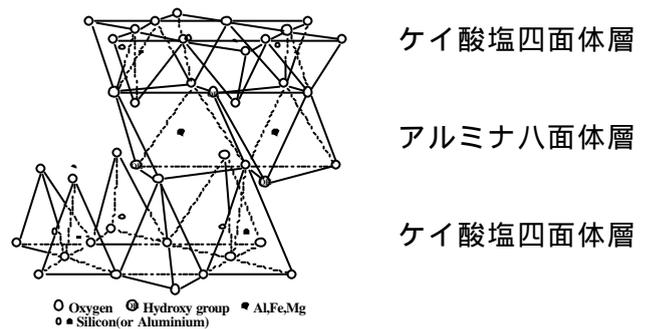


図 2 モンモリロナイトの構造

そこで、図 3 に示すように、従来の溶融混練による複合化技術（上向き矢印）では、ナノレベルでの複合化は不可能であるため、超臨界 CO₂ を利用して、層剥離型ナノコンポジットを作製することを試みた。（下向き矢印）

また、ナノサイズのシリカの場合は、再溶融成形または熱処理の場合、結晶度は増加するが、微結晶化し球晶サイズが小さくなるため透明性（光透過率）が向上するとされている⁷⁾。さらに、耐熱性の向上（T_g、結晶化温度の上昇による使用可能温度の上昇）も期待されるが、これらの効果は、ナノ分散した後の結晶化が実現しないと発揮されないか、逆効果となる場合がある。

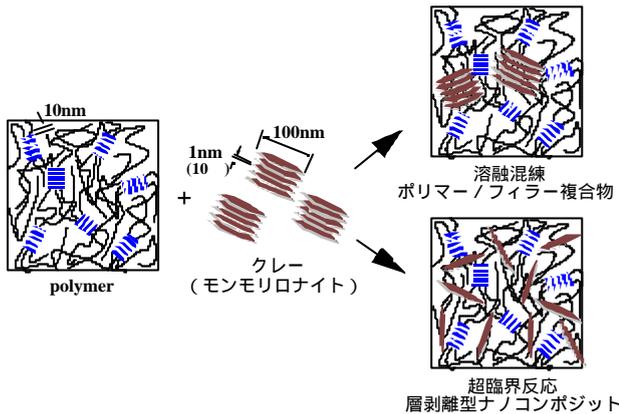


図3 溶融混練と超臨界反応による複合化

まず、表1に出発材料である4種類のポリエチレンの融点および融解熱、表2に同力学物性、表3にマレイン酸で修飾されたポリエチレンの融点および融解熱を示し、図4に、各ポリエチレンの温度に対する熱膨張係数の変化を示す。

表1 ポリエチレンの融点と融解熱

Polyethylene	melting point ($^{\circ}$)	heat of fusion (J/g)
LDPE #042	111.2	110.2
HDPE F184	123.7	206.1
UHMWPE 150M	131.4	169.7
UHMWPE 340M	130.6	159.9

表2 ポリエチレンの力学物性

Polyethylene	yield stress (MPa)	breaking point	
		stress (MPa)	strain (%)
LDPE #042	8.9	16.2	625
HDPE F184	24.0	27.6	674
UHMWPE 150M	18.7	29.8	444
UHMWPE 340M	19.0	32.1	367

表1, 2より、分子量が大きいポリエチレンほど融点(mp)が高い傾向がある。降伏応力は、HDPEが最も大きかった。一方、破断応力は、UHMWPEが大きかったが、破断ひずみはHDPEが最も大きかった。

表3 マレイン酸で修飾されたポリエチレン

modified Polyethylene	melting point ($^{\circ}$)	heat of fusion (J/g)
DH0200(MA-PE)	128.5	181.6
ET220X(MA-co-PE)	97.7	78.4

図4より、出発原料であるポリエチレンの熱膨張係数は、全ての温度領域で、HDPE < UHMWPE150M < UHMWPE340M < LDPEの順に大きくなっており、その傾向は、融解熱すなわち結晶度の値とは逆の順序であり、熱膨張係数は、結晶度やポリエチレンの分岐構造に依存していると考えられる。

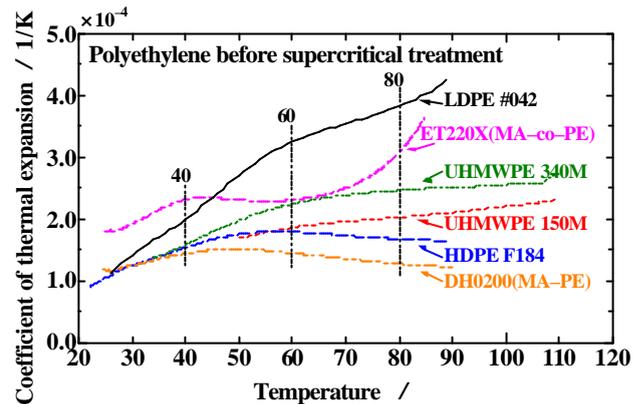


図4 各種ポリエチレンの熱膨張係数

ところで、ポリエチレンは無極性のため、極性の高いモンモリロナイトの完全層剥離したナノコンポジット化は困難である。つまり溶融混練で、ある程度層剥離を実現するためには、高温、長時間、高速高剪断での混練工程が必要となるなど多くの課題がある。参考までに、2006年に溶融成形でナノ分散を可能にする3,000rpmの高剪断成形加工機が、NEDO共同研究で開発されている。

本研究では、モンモリロナイトおよびシリカをそれぞれポリエチレン中にナノレベルで複合化させるため、>C=O構造を持ち、相容化のために用いられるマレイン酸変性ポリエチレン(MA-PE)およびマレイン酸共重合ポリエチレン(MA-co-PE)を使用して極性を付与し、ポリエチレンとの親和性を向上させ、モンモリロナイトの層間に極性を持つMA-PE等を水素結合によりインターカレーション(挿入)させ⁷⁾、その後ポリエチレンと混練することによって、最終的にモンモリロナイトがナノレベルで均一分散したナノコンポジットを創製できると考え、次の2つの複合化方法を実施した。

3.1.1 混練・超臨界分散法（第一法）

図5に示すように、ポリエチレン，マレイン酸を含むポリエチレンと0.3wt%のモンモリロナイトを同時に熔融混練後フィルムに成形し，超臨界CO₂中で3時間反応させ，ポリエチレン中に分散している塊状モンモリロナイトの層剥離を試みた。

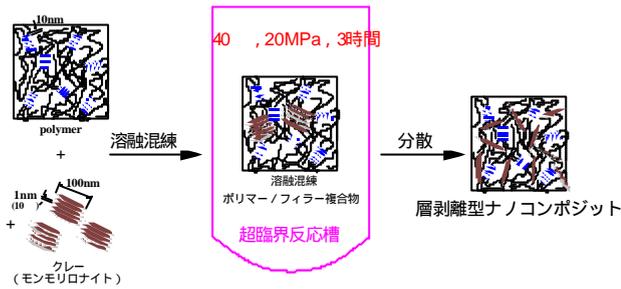


図5 混練試料の超臨界分散による複合化

HDPE に MA-PE，MA-co-PE をそれぞれ 10wt %，30wt % 混合し，熔融混練で 8 種類（～）のフィルムを調製した。写真1にシリカ混練フィルム の顕微鏡写真を示す。シリカは，数 μ m ～数十 μ m オーダーの塊状で分散しており，モンモリロナイトの場合も同様であった。

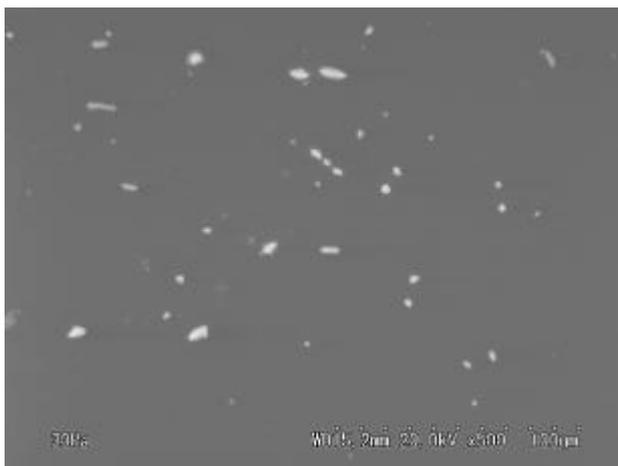


写真1 混練フィルム の顕微鏡写真(×500)

無機材料と混練したフィルム試料 について，第一法を用いて超臨界 CO₂ 反応を行い，微分散化を試みた。反応後のフィルムの熱物性(融点，融解熱)，応力ひずみ曲線による力学物性(引

張弾性率，降伏応力，破断応力，破断ひずみ)，熱膨張係数を調べた結果を，それぞれ，表4，表5および表6に示す。

表4 混練分散試料の融点と融解熱

Sample No.	Contents (%)					melting point(°C) heat of fusion(J/g)			
	F184	DH0200	ET220X	Mont.	n-SiO ₂	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.
1	100					127.3	126.3	206.1	190.9
2		100				128.5	—	181.6	—
3			100			97.7	—	78.4	—
4	70	30				128.1	—	189.4	—
5	70	30		0.3		127.9	127.6	192.5	187.3
6	70	30			0.3	127.7	127.5	190.0	186.9
7	90	10				127.3	—	187.2	—
8	70		30			126.3	—	148.8	—
9	70		30	0.3		126.6	126.0	144.1	148.3
10	70		30		0.3	126.9	126.6	144.5	139.6
11	90		10			126.8	—	179.7	—

*1)F184 : HDPE
 *2)DH0200 : HDPE modified with maleic acid
 *3)ET220X : Copolymer of HDPE and maleic acid
 *4)Mont. : Montmorillonite
 *5)n-SiO₂ : Nanosilica(average diameter 26nm)

表4より，超臨界 CO₂ 反応を行った試料は，いずれも可塑化効果による融点低下を示し，融解熱もほぼ全てのフィルムで数%小さくなった。融解熱の低下は，含浸した CO₂ が結晶中まで溶け込まないことを考慮すると，超臨界反応中に非晶領域の分子運動が変化し，融解熱に反映される非常領域の分子配向性，およびラメラ非晶境界面における非晶領域の秩序性が低くなったことも影響していると考えられる。

表5 混練分散試料の力学特性

Sample	Contents (%)					elastic modulus (MPa)		yield stress (MPa)		stress at b.p. (MPa)		strain at b.p. (%)	
	F184	DH0200	ET220X	Mont.	n-SiO ₂	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.
1	100					524.1	642.1	21.3	24.0	25.9	27.6	671	674
2		100				453.5	—	19.2	—	30.8	—	929	—
3			100			57.0	—	6.4	—	13.2	—	695	—
4	70	30				504.8	—	21.2	—	27.8	—	708	—
5	70	30		0.3		537.3	596.1	21.1	22.7	26.3	24.6	673	635
6	70	30			0.3	544.3	604.4	21.5	21.4	28.2	31.0	725	762
7	90	10				514.5	—	20.6	—	27.6	—	699	—
8	70		30			372.8	—	15.1	—	22.5	—	707	—
9	70		30	0.3		347.2	410.4	14.7	15.3	19.4	20.9	626	660
10	70		30		0.3	380.1	397.8	15.7	15.3	20.4	21.1	653	682
11	90		10			537.3	—	20.0	—	27.1	—	739	—

*1)F184 : HDPE
 *2)DH0200 : HDPE modified with maleic acid
 *3)ET220X : Copolymer of HDPE and maleic acid
 *4)Mont. : Montmorillonite
 *5)n-SiO₂ : Nanosilica(average diameter 26nm)

表5より，出発材料 HDPE については，超臨界反応によって，全ての力学的特性項目で初期物性値を上回った。

項目別についてみると，引張弾性率および降伏応力は，超臨界 CO₂ 反応によって MA-PE30 % 添加試料 において大きくなり，引張弾性率は約 15 % 大きくなった。

また，破断応力および破断ひずみでは，シリカ

添加試料 で、それぞれ約 20 %，約 14 %大きくなった。一方で，MA-co-PE 添加試料 ではほとんど向上は見られなかった。

表 6 に，温度 40，60，80 における超臨界 CO₂ 反応前後の熱膨張係数の測定値を示す。

表 6 混練分散試料の熱膨張係数

Sample	Contents (%)					Coefficient of thermal expansion (CTE)					
	F184	DH0200	ET220X	Mont.	n-SiO ₂	40		60		80	
						before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.
1	100					1.53	1.74	1.78	2.20	1.66	2.34
2		100				1.43	—	1.44	—	1.27	—
3			100			2.31	—	2.30	—	3.07	—
4	70	30				1.82	—	1.56	—	1.29	—
5	70	30		0.3		1.86	1.89	1.85	2.32	1.66	2.18
6	70	30		0.3	0.3	1.86	1.47	1.98	1.77	1.74	1.79
7	90	10				1.47	—	1.47	—	1.26	—
8	70	30				2.27	—	2.31	—	1.91	—
9	70	30		0.3		1.88	2.12	1.86	2.66	1.69	2.73
10	70	30		0.3		2.02	1.85	2.04	2.37	1.68	2.52
11	90	10				1.58	—	1.53	—	1.31	—

*1)F184 : HDPE
 *2)DH0200 : HDPE modified with maleic acid
 *3)ET220X : Copolymer of HDPE and maleic acid
 *4)Mont. : Montmorillonite
 *5)n-SiO₂ : Nanosilica(average diameter 26nm)

超臨界 CO₂ 反応前の試料の熱膨張係数は，MA-PE 添加試料 で低下を示し，MA-co-PE 添加試料 は上昇している。また，ナノ材料添加試料 では，低温部では若干大きくなるが，高温部ではほとんど同じ値であった。

超臨界 CO₂ 反応後の試料の熱膨張係数は，LDPE をはじめ，ほとんどの混練ポリエチレンで上昇が観察された。唯一，図 6 に示すように，40 ~ 60 の範囲において，試料 が小さくなった。しかし全体として，超臨界 CO₂ 反応による可塑化効果が非常に大きく，期待していたナノ材料の分散効果が発揮されない結果となった。

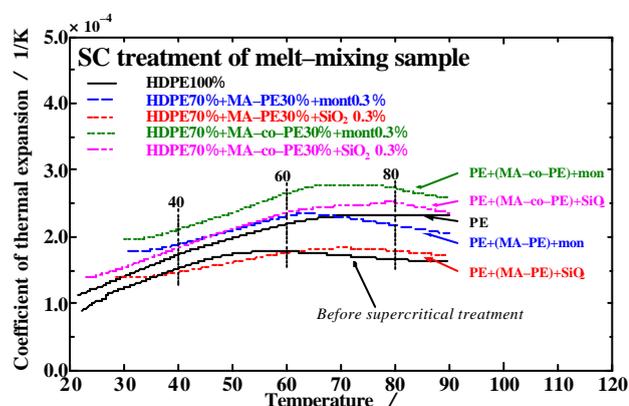


図 6 混練分散試料の CTE の変化

3. 1. 2 混合・超臨界含浸法 (第二法)

図 7 に示すように，超臨界反応容器中に，マレイン酸を含むポリエチレンフィルムと 0.2g のモンモリロナイトを同時に入れて，超臨界 CO₂ 中で 3 時間反応させ，ポリエチレン表面から内部に層剥離したモンモリロナイトを導入・分散させることを試みた。

本法は，試験フィルムとナノ物質を反応容器に同時に入れ，超臨界 CO₂ 中で無機材料をナノサイズに分散させながら，超臨界 CO₂ がキャリア媒体となって，膨潤したポリエチレン内部にナノ物質を導入させるもので，反応後減圧すれば，CO₂ ガスだけが外部に抜けて，導入目的のナノ物質だけがポリエチレン中に残ることになる⁵⁾。

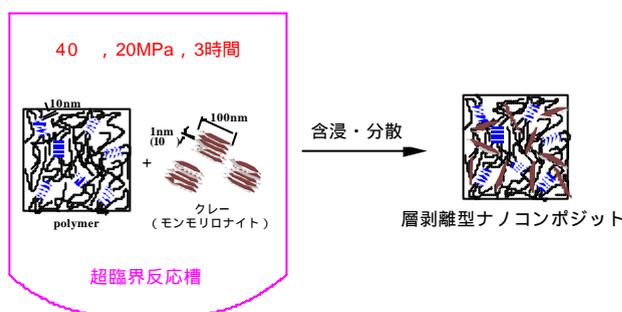


図 7 超臨界含浸・分散による複合化

超臨界 CO₂ 反応前後の，熱物性，力学物性，熱膨張係数の測定結果を，それぞれ表 7，表 8 および表 9 に示し，図 8 にモンモリロナイトを含浸させたときの熱膨張係数，図 9 にシリカを含浸させたときの熱膨張係数の変化を示す。

表 7 混合含浸試料 (40) の融点と融解熱

Sample No.	Contents (%)					sc-reaction		melting point(°C) heat of fusion(J/g)			
	F184	DH0200	ET220X	Mont.	n-SiO ₂	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.
4	70	30		0.2g		128.1	127.2	189.4	181.6		
7	90	10		0.2g		127.3	127.5	187.2	178.7		
8	70		30	0.2g		126.3	126.0	148.8	145.5		
11	90		10	0.2g		126.8	127.0	179.7	181.8		
4	70	30			0.2g	128.1	127.2	189.4	183.2		
7	90	10			0.2g	127.3	127.3	187.2	178.4		
8	70		30		0.2g	126.3	126.3	148.8	136.3		
11	90		10		0.2g	126.8	127.0	179.7	143.5		

*1)F184 : HDPE
 *2)DH0200 : HDPE modified with maleic acid
 *3)ET220X : Copolymer of HDPE and maleic acid
 *4)Mont. : Montmorillonite
 *5)n-SiO₂ : Nanosilica(average diameter 26nm)

表 7 より，融点は，超臨界 CO₂ 反応前後でほとんど変化がなく，反応が結晶構造まで影響を及ぼしていないことを示している。一方，融解熱は，

第一法の場合と同じく，超臨界 CO₂ 反応後は，若干の低下を示した。

表 8 混合含浸試料 (40) の力学特性

Sample	Contents (%)			sc reaction		elastic modulus (MPa)		yield stress (MPa)		stress at b.p. (MPa)		strain at b.p. (%)	
	F184	DH0200	ET220X	Mont. n-SiO ₂	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	
1	100				524.1	642.1	21.3	24.0	25.9	27.6	671	674	
4	70	30		0.2g	504.8	592.6	21.2	20.6	27.8	27.3	708	716	
7	70	10		0.2g	514.5	634.2	20.6	21.9	27.6	26.7	699	676	
8	70	30		0.2g	372.8	398.6	15.1	15.4	22.5	20.0	707	660	
11	90	10		0.2g	537.3	553.3	20.0	20.3	27.1	25.8	739	700	
4	70	30		0.2g	504.8	592.1	21.2	21.2	27.8	28.2	708	713	
7	90	10		0.2g	514.5	654.3	20.6	22.0	27.6	26.3	699	664	
8	70	30		0.2g	372.8	396.6	15.1	15.6	22.5	22.1	707	701	
11	90	10		0.2g	537.3	497.3	20.0	20.3	27.1	26.2	739	721	

表 8 より，超臨界 CO₂ 反応後の引張弾性率は，MA-PE30 % 添加試料 で，最大 27 % 向上したが，降伏応力向上への効果は少なかった。また，破断時の応力およびひずみも，MA-PE30 % 添加試料 で若干の向上がみられた。

表 9 混合含浸試料 (40) の熱膨張係数

Sample	Contents (%)			supercritical reaction	Coefficient of thermal expansion (CTE)					
	F184	DH0200	ET220X		40		60		80	
1	100				1.53	1.74	1.78	2.20	1.66	2.34
4	70	30		0.2g	1.82	1.66	1.56	2.09	1.29	2.22
7	90	10		0.2g	1.47	1.79	1.47	2.34	1.26	3.19
8	70	30		0.2g	2.27	1.81	2.31	2.32	1.91	2.42
11	90	10		0.2g	1.58	1.92	1.53	2.33	1.31	2.44
4	70	30		0.2g	1.82	1.54	1.56	1.86	1.29	1.89
7	90	10		0.2g	1.47	1.69	1.47	2.12	1.26	2.22
8	70	30		0.2g	2.27	2.40	2.31	3.21	1.91	2.87
11	90	10		0.2g	1.58	1.82	1.53	2.14	1.31	2.08

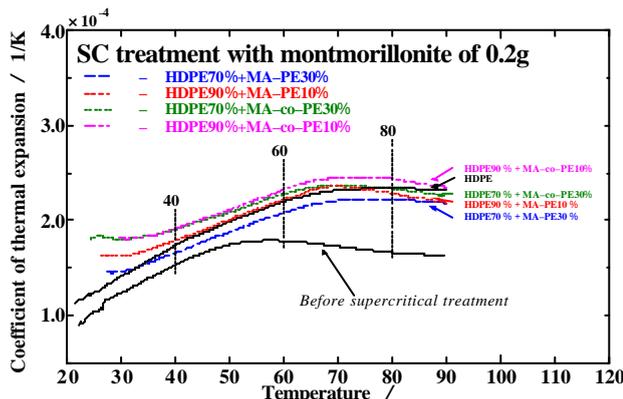


図 8 混合含浸試料 (40) のCTEの変化(1)

図 8 より，モンモリロナイトを含浸した場合，MA-PE30 % 添加試料 の熱膨張係数は，ほとんど全温度範囲において HDPE の超臨界 CO₂ 反応後のそれより小さくなった。一方，他の試料の熱膨張係数は，HDPE の超臨界 CO₂ 反応

後の試料と同じレベルの傾向を示した。これは，直接混練試料とは異なった挙動であり，ナノ材料のポリエチレン内部への浸透が不十分なことが原因となっているのかもしれない。

一方，図 9 より，シリカを含浸した場合には，モンモリロナイトの場合とは傾向が大きく異なり，60 以上の高温領域において，全ての試料の熱膨張係数が小さくなる傾向を示した。特に，MA-PE30 % 添加試料 で，80 で 19 % 低下しており，その効果が大きかった。

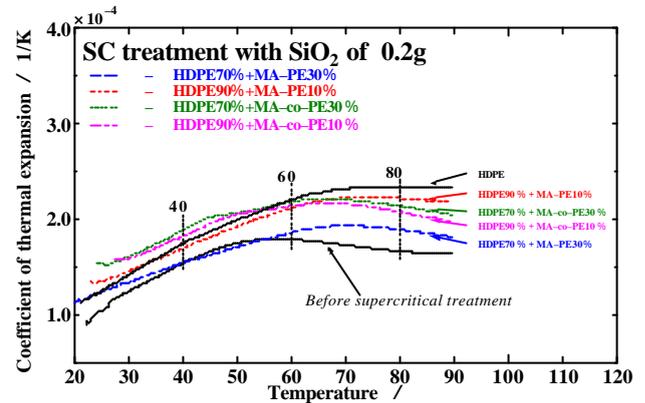


図 9 混合含浸試料 (40) のCTEの変化(2)

3.1.3 超臨界反応条件の検討

今まで，温度 40 ，圧力 20MPa，反応時間 3 時間の一定条件のもとで超臨界 CO₂ 反応を実施し，力学物性および熱物性を比較・評価してきた。反応後の物性は，弾性率が向上したが画期的とはいえない結果であった。

このため，さらに高性能化するためには，ポリエチレン内部への無機材料の効率的な含浸導入を考える必要がある。

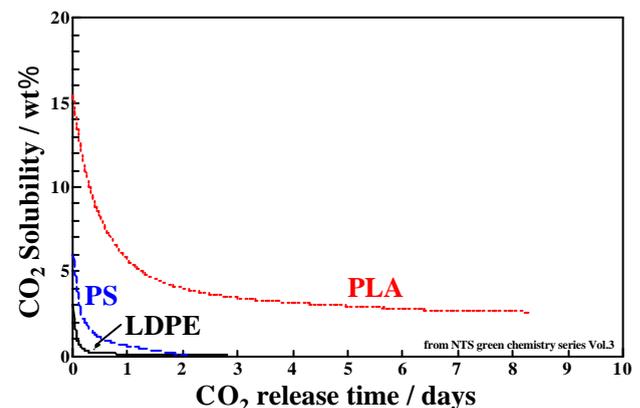


図 10 CO₂ 溶解度の経時変化

しかしながら、図 10 に示すように、ポリエチレンにおける CO₂ 溶解度は 3wt % であり、PLA や PS に比べて極めて溶解し難く、経時変化をみると除放しやすい性質を持っているといえる⁸⁾。

一般的に、圧力を上げると拡散速度が増加して溶解度は増すが、温度を上げると逆に溶解度は減少する。そこで、次に示すように、拡散速度が低下しないよう臨界圧力以上の圧力 (20MPa) を保ちながら温度を軟化直前の 70 °C 付近まで上昇させて CO₂ を含浸させ、反応後は、CO₂ の除放、硬化によってポリエチレンが発泡しないよう圧力を保ったまま、臨界温度以下に降下させた後、圧力を 0MPa まで下げる条件で実施した。混合した無機材料は、0.2g のナノシリカである。

超臨界 CO₂ 反応開始条件

圧力：0MPa → 20MPa

温度：室温 → 70 °C, 6hour 反応

終了条件

温度：70 °C → 10 °C 以下

圧力：20MPa → 0MPa

この方法で調製したフィルムの物性評価結果について、表 10 に融点および融解熱を示し、表 11 に力学特性、図 11 に熱膨張係数の変化を示す。

表 10 混合含浸試料 (70 °C) の融点および融解熱

Sample No.	Contents (%)				sc-reaction Mont. n-SiO ₂	melting point(°C)		heat of fusion(J/g)	
	F184	DH0200	ET220X	Mont. n-SiO ₂		before sc.	after sc.	before sc.	after sc.
4	70	30			0.2g	128.1	127.5	189.4	185.8
7	90	10			0.2g	127.3	127.4	187.2	207.0
8	70		30		0.2g	126.3	126.6	148.8	157.2
11	90		10		0.2g	126.8	126.4	179.7	181.1

*1)F184: HDPE
 *2)DH0200: HDPE modified with maleic acid
 *3)ET220X: Copolymer of HDPE and maleic acid
 *4)Mont.: Montmorillonite
 *5)n-SiO₂: Nanosilica(average diameter 26nm)

表 11 混合含浸試料 (70 °C) の力学特性

Sample	Contents (%)			sc reaction	elastic modulus (MPa)		yield stress (MPa)		stress at b.p. (MPa)		strain at b.p. (%)	
	F184	DH0200	ET220X		Mont. n-SiO ₂	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	before sc.	after sc.	before sc.
1	100				524.1	642.1	21.3	24.0	25.9	27.6	671	674
4	70	30		0.2g	504.8	625.4	21.2	21.8	27.8	27.3	708	701
7	90	10		0.2g	514.5	637.2	20.6	21.8	27.6	26.8	699	672
8	70		30	0.2g	372.8	389.6	15.1	15.5	22.5	21.6	707	687
11	90		10	0.2g	537.3	430.4	20.0	20.5	27.1	24.6	739	678

*1)F184: HDPE
 *2)DH0200: HDPE modified with maleic acid
 *3)ET220X: Copolymer of HDPE and maleic acid
 *4)Mont.: Montmorillonite
 *5)n-SiO₂: Nanosilica(average diameter 26nm)

表 10 より、融点はほとんど変化がなかったが、

融解熱が先の条件の時に比べ異常に高く、結晶度は 72.2 % であった。

表 11 より、MA-PE 添加試料の弾性率が大きく向上したものの、降伏応力、破断応力および破断ひずみの増加は、先の条件と同じような結果であった。

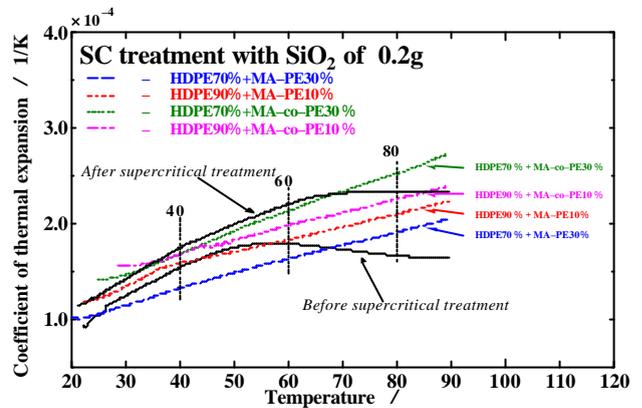


図 11 混合含浸試料の CTE の変化 (70 °C)

図 11 より、温度の上昇とともに、CTE が直線的に変化する特性を示した。これは、温度変化を伴うような機械用プラスチック部品等の設計が可能となるすぐれた特性を持つといえる。

3.1.4 UHMWPE への適用

高性能化の最終目標材料である超高分子量ポリエチレン (UHMWPE150M) を基材として、モンモリロナイトを 1wt % 混練した試料について、基本物性を測定した。なお、これにはマレイン酸変性ポリエチレンは添加していない。図 12 に応力ひずみ曲線を示す。

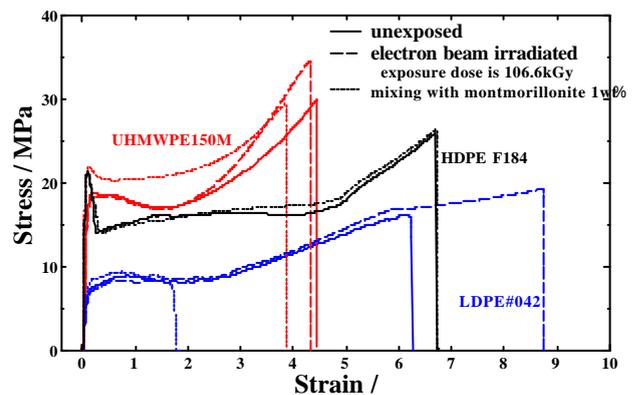


図 12 UHMWPE の力学物性

UHMWPE 150M は、他の低分子量ポリエチレンに比べて耐衝撃性などの力学的性質、耐寒性、寸法安定性が優れている。しかし、分子量が高いために、熔融時に流れ難く、成形性が非常に悪いという欠点を持っている。

図 1 2 に示す応力ひずみ曲線では、破断応力が他に比べ非常に大きいという特徴を持っている。

また、電子線照射による架橋構造の形成は、LDPE #042 では破断ひずみに、UHMWPE 150M では降伏応力および破断応力の向上に大きく寄与している。表 1 2 に、融点および融解熱を示す。

表 1 2 UHMWPE の融点と融解熱

Sample Electron Beam dosed(kGy)	Supercritical treatment (63 ,20MPa,1hour)	melting point ()	heat of fusion (J/g)
LDPE#042	non treatment	111.2	110.2
LDPE#042-Eb 106.6kGy	non treatment	109.1	93.4
LDPE#042	CO ₂ with SiO ₂ 0.15g	111.6	112.4
LDPE#042-Eb 106.6kGy	CO ₂ with SiO ₂ 0.15g	109.8	112.6
LDPE#042	CO ₂ with montmorillonite 0.15g	112.0	105.8
LDPE#042-Eb 106.6kGy	CO ₂ with montmorillonite 0.15g	109.7	114.4
LDPE#042	Foaming		
UHMWPE150M	non treatment	131.4	169.7
UHMWPE150M-Eb 106.6	non treatment	131.1	164.1
UHMWPE150M	CO ₂ with SiO ₂ 0.15g	132.1	168.4
UHMWPE150M-Eb 106.6	CO ₂ with SiO ₂ 0.15g	130.9	164.1
UHMWPE150M	CO ₂ with montmorillonite 0.15g	132.1	167.8
UHMWPE150M-Eb 106.6	CO ₂ with montmorillonite 0.15g	131.1	178.2
UHMWPE150M	Foaming		
UHMWPE340M	non treatment	130.6	159.9
UHMWPE340M-Eb 106.6	non treatment	132.0	166.3
UHMWPE340M	CO ₂ with SiO ₂ 0.15g	132.4	163.3
UHMWPE340M-Eb 106.6	CO ₂ with SiO ₂ 0.15g	133.2	173.7
UHMWPE340M	CO ₂ with montmorillonite 0.15g	132.4	157.8
UHMWPE340M-Eb 106.6	CO ₂ with montmorillonite 0.15g	132.7	173.0
UHMWPE340M	Foaming		

4 . まとめと今後の課題

(1)ポリエチレンの種類を問わず、超臨界 CO₂ 反応処理を行うことによって、可塑化効果による融点の低下が起こることが確認できた。

(2)超臨界 CO₂ 反応によって、引張弾性率が大きく向上することが分かった。これは、表面積の大きいナノ微粒子とマトリックス界面での吸着・硬化による分子運動性の低下のためと考えられる。

(3)ナノシリカ複合では 60 以上の高温領域で、熱膨張率の低下に効果があった。

(4)反応条件によって、温度に対して直線的に熱膨張係数が変化する材料が形成された。

さらに物性を向上させるためには、いかに機能性材料を均一にナノ分散するかがキーポイントとなり、それが実現できれば、ナノ効果を最大限に引き出せるのではないかと考えられる。

今後の課題として、次の 3 点が上げられる。

(1)膨潤度を下げるため反応温度を 40 に抑えたが、ポリエチレンは CO₂ の溶解度が少ない材料であるため、ナノ材料を内部に挿入しやすい最適な温度 - 圧力 - 時間条件と、結晶度に影響する反応後の冷却・熱処理条件を考える必要がある。

(2)マレイン酸変性ポリエチレンの最適添加比率の検討(数%以下の場合)と、高強度・高性能な UHMWPE への適用を検討する。

(3)超臨界 CO₂ 中での MMA モノマーの含浸重合により、図 1 3 に示す IPN 構造を持つ UHMWPE を調製して高性能化を図る。

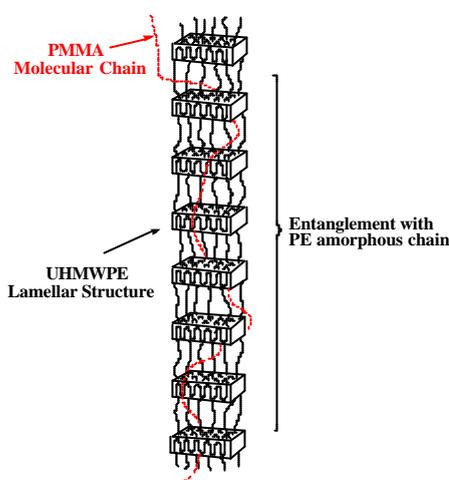


図 1 3 UHMWPE-PMMA IPN 構造モデル

文献

- 1) 大嶋正裕, 超臨界二酸化炭素とポリマーの結晶, 繊維と工業 p.429-p.432, Vol.60, No.8(2004).
- 2) 堀照夫, 応用期待高まる「超臨界二酸化炭素」技術の開発動向, p.77-p.82, 工業材料, Vol.55 No.2(2007).
- 3) 斎藤拓, 超臨界流体を利用した多孔材料の創製, p.74-p.77, 高分子 56 巻 2 月号(2007).
- 4) M.Kato, H.Okamoto, N.Hasegawa, A.Tsukigase, and A.Usuki, Preparation and Properties of Polyethylene-Clay Hybrids, Polymer Engineering and Science, June 2003, 1312-1316, Vol.43, No.6.
- 5) 中條澄, ポリマー系ナノコンポジット - 基礎から最新展開まで -, p.42-44, p.218-p.220, 工業調査会(2003)
- 6) 宮田清蔵編集, 高分子材料・技術総覧, p.749-753, (株)産業技術サービスセンター(2004)
- 7) 益川解文, 石本祐哉, 大嶋正裕, 超臨界二酸化炭素を用いたポリプロピレンの透明性改善, 第 13 回プラスチック成形加工年次大会要旨集, 71-72(2002).
- 8) 西川茂雄, グリーンケミストリーシリーズ 3, 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, p.230-p.231, (株)エヌ・ティー・エス(2004)
- 9) 新田晃平, 有機 - 無機ハイブリッドの力学的性質, p.133-p.136, 高分子 56 巻 3 月号(2007).

有害物質捕集高分子材料の開発 (4)

能登川支所 土田 裕也

新たな資源循環サイクルの構築を目指し、有害物質捕集高分子材料の開発、すなわち水中の無機および有機物質を捕集・吸着し、容易にそれらを再び放出することができる高分子材料の開発を行っている。そこで本研究では、温度応答性ポリマーを多孔質樹脂粒子表面に固定化し、新規の捕集材として評価を行った。バッチ吸着法およびカラム吸着法による検討を行ったところ、系内の温度を制御することにより、難水溶性有害物質の捕集、脱捕集、再生を達成できることを見いだした。

1. はじめに

滋賀県では、「環境調和型産業システム構築のための基盤技術の開発」というテーマのもと、平成15年度より地域結集型共同研究事業を行っている。そのコンセプトは「シーケンシャルユース」である。企業等の生産工程から排出される廃棄物、廃熱、廃水を未利用資源とみなして、新たな製品や原料に再生するプロセスを何段階か繰り返すことにより、新たな循環サイクルを構築することを目的としている。

工場から排出される工業廃水は、無機・有機化合物を含んでいる。このような廃液は、現在、キレート樹脂、界面活性剤、高分子凝集剤などによる複数の工程を経て、浄化されている。このように、高度な技術により水質の維持は達成されているが、有害物質を吸着した材料は新たな産業廃棄物となり、完全な環境負荷低減化にはつながっていないのが現状である。

上記の問題点を解決するには、水中の無機および有機汚染物質を捕捉・吸着し、条件の変化によりそれらを再び放出することができる高分子材料の開発が必要になる。このような性質をもつ高分子材料が開発できれば、吸着剤（高分子）だけでなく、捕捉した重金属イオンなどの有益物質も再利用可能となり、水質の改善に伴う新たな廃棄物の排出が非常に低く抑えられる。しかし、現在まで吸着剤および吸着された金属等の再利用が可能

となる優れた材料の開発は行われていない。

本研究の目標は、工場から排出される工業廃水中の無機および有機有害物質を捕捉・吸着し、それらを再び容易に放出でき、且つ再利用可能な高分子材料（シーケンシャル・ユース材料）の開発である。

これまでに、捕集剤に応用できる新規のポリマーを、リビングカチオン重合にて合成することを検討し（H15年）、これらのポリマーが、金属や有機低分子化合物を捕集した後、外部刺激を加えることにより、容易にそれらを放出することを見いだしている（H16年）。また、これらのポリマーを水に不溶な基材表面に固定化し、この「新規の捕集材」による、有機低分子化合物の捕集、放出を検討した。結果、系内を温度制御することにより、吸着・濃縮・回収が可能となることを見いだした（H17年）。

本年度は、種々の基材（樹脂粒子）の表面に、合成した温度応答性ポリマーを固定化し、これらによる有機低分子化合物の捕集性、放出性を種々の条件で検討した。本研究において、環境的観点から問題視されている環境ホルモン物質を捕集対象とした。

2. これまでの経緯

環境ホルモン類は一般に疎水性が強く、疎水性吸着剤と強い相互作用を示し、疎水性ポリマー表面へ捕集される。この状態において、外部刺激などにより、ポリマー自体が親水化すれば、疎水性の物質は脱着されると考えた。本研究では、刺激として「温度刺激」を採用している。その簡単な捕集機構を図1に示す。



図1 刺激応答性ポリマーによる捕集物質の脱吸着モデル

温度応答性セグメントをして、エトキシエトキシエチル基 (-GH₂CH₂CH₂)_nを持つモノマー（以下、EOEOVE）を重合し、ポリマーを得た。EOEOVEは約40（下限臨界溶液温度LCST）で相転移を起こす。この温度は室温より若干高めであるため、温度コントロールが容易である。しかし、このポリマーは室温付近において水溶性であるため、捕集材として用いる場合、水に不溶である基材に固定化する必要があった。そこで、アゾ基をもつブロックポリマーをブロック共重合することで（図2）、この合成ポリマーが樹脂表面にアゾ基をアンカーとして固定化され、見かけ上、表面に温度刺激応答性のEOEOVEポリマーが生えているようになることを見いだしており、結果、熱を加えると、樹脂表面は感熱応答し「親水 疎水」と変化させることが可能であった（図3）。最も大きく疎水性を変化させたのは、PS_tに固定化した場合であった（図4）。

また、PE粒子表面に固定化し、難水溶性有機化合物のバッチ吸着試験に用いたところ、液温を変化させることで、有機物質の吸着量を大きく変化させられることを見いだしている（図5）。

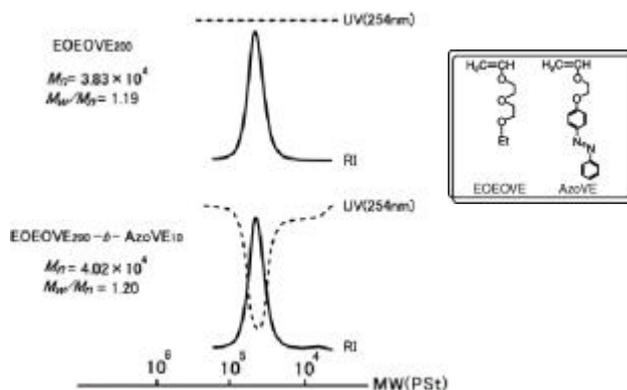


図2 トルエン中、0 で合成したジブロックコポリマーのGPCチャート；[EOEOVE]₀ = 0.8 M, [IBVE 酢酸付加体]/[エチルアルミニウムセスキクロライド]₀ = 4/20 mM, [酢酸エチル] = 1.0 M, EOEOVE / AzoVE = 40 / 1(モル比)

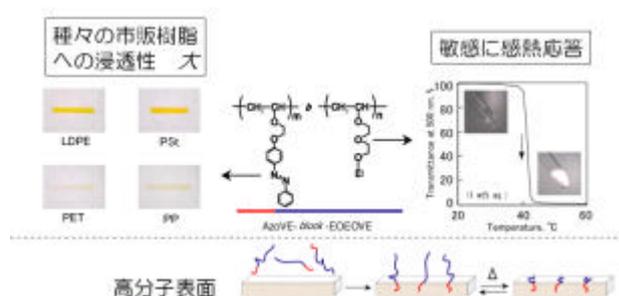


図3 温度刺激応答性基とアゾ基をもつブロックコポリマーによる、樹脂表面への固定化

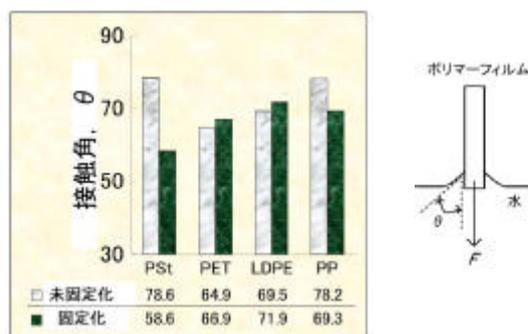


図4 EOEOVE₂₀₀-b-AzoVE₅を固定化した種々の汎用樹脂フィルムによる動的接触角測定：室温（EOEOVEの相転移温度：41（LCST））濡れ媒体：水、降下速度：20 μm/秒

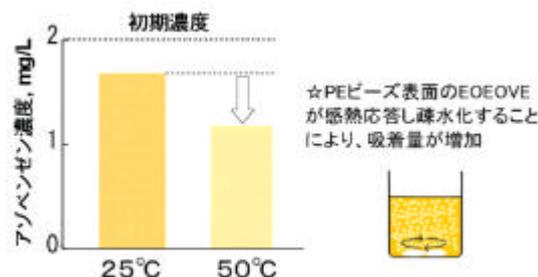


図5 EOEOVE₂₀₀-b-AzoVE₅で表面修飾したポリエチレン粒子（直径約100 μm）による、アゾベンゼンの捕集実験；水/メタノール(50/50 wt%) 25、50；アゾベンゼン初期濃度：2.0 mg/L.

3. 結果と考察

3.1 捕集材の作成

温度応答性ポリマー (poly-E0E0VE) を樹脂粒子に固定化し、液温をコントロールすることにより、図6に示すように、その粒子表面を「疎水性親水性」と変化させることができるので、この手法を利用し、新規の捕集材としての可能性を検討してきた。

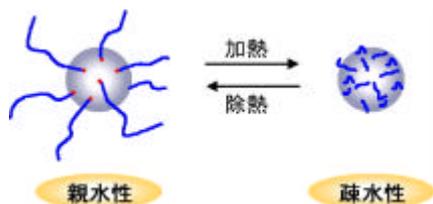


図6 粒子表面付近の状態

そこで、吸着に関して非常に大きなパラメーターである「比表面積」を大きくして、捕集材の作成を試みた。基材にはRohm&Haas社製のアンバーライトXADシリーズ(多孔質樹脂粒子)を用いた。また、イオン吸着の影響を避けるため、非イオン性のものを用いた。作成に用いた樹脂の性質を表1に示す。

表1 使用した基材粒子の主な性質

樹脂名	XAD4	XAD7HP	XAD1180
外観	白色半透明	白色不透明	白色不透明
母体構造	スチレン	アクリル	スチレン
中間径(mm)	0.5-0.7	0.4-0.9	0.4-0.6
表面積(m ² /g)	>700	>400	>550
平均細孔径()	55-80	450-500	400-450

これらをそれぞれ、合成ポリマーの0.1wt%メタノール溶液に1日間浸漬させ、その後、メタノールで洗浄した。

これまでの結果通り、母体構造がスチレンの樹脂については、粒子表面が鮮やかにオレンジ色に染まり、非常によく固定化された(図6)。しかし、母体構造がアクリル樹脂の粒子については、表面が薄くオレンジ色になる程度で、スチレン系のものに比べ、固定化されにくいことがわかった。

これは、アクリル樹脂に対し、アゾベンゼン基が浸透しにくいためと考えられる。

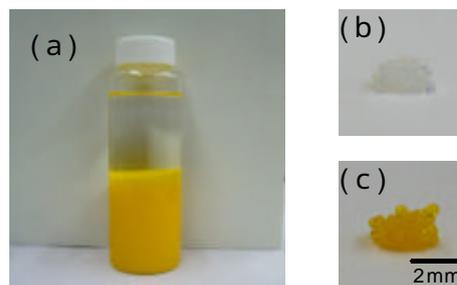


図7 (a) 合成ポリマーをXAD4粒子表面に固定化して作成した捕集材拡大写真; (b) 表面固定化前 (c) 固定化後

3.2 XAD4とXAD1180によるバッチ吸着

温度応答性ポリマーを表面に固定化したことによる吸着の影響を検討するために、未固定と固定した吸着剤(XAD4とXAD1180)による吸着等温線を作成した。吸着対象物として、フェノールを用いた。また、溶液のpHは非制御であり、約4.9である。

図8より、未固定のXAD4とXAD1180の吸着等温線はラングミュア型を示した。この2線は平行であるが、吸着容量に差があることがわかる。市販品(未固定のもの)による吸着は疎水性相互作用によるものであり、これは表面積の違いによるものであると考えられる。また、固定化後のXAD4とXAD1180の吸着等温線もこれらとほぼ平行の吸着等温線を示した。このことより、固定化した吸着剤においても、吸着には疎水性相互作用が大きく寄与していることが示唆される。また、未固定のものに比べ、それぞれ吸着容量が少ないことがわかった。また、未固定の場合と同様に、XAD4のほうがより、吸着容量が大きかった。

次に、固定化したXAD4を用い、系内の水温を変化させて、同様の試験を行った(図9)。その結果、45 と60 において同様の吸着挙動を示した。吸着量はより高い温度において増加する傾向であった。

通常、温度が上昇すると、分子運動(熱運動)が活発になるため、吸着されるフェノールは減少

すると考えられるが、疎水化したpoly-E0E0VE(相転移温度: 41)は45と60では、60のほうが疎水性が強くなると考えられ、その結果、トータルとして吸着量が増加したと考えられる。

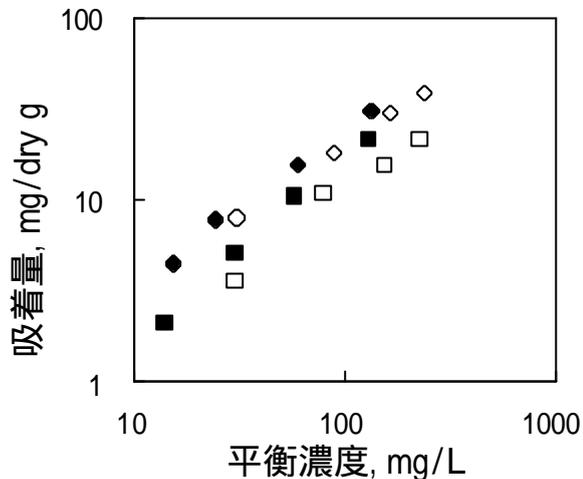


図8 XAD-4とXAD-1180によるフェノール吸着等温線: 液温 60、攪拌速度 300 rpm; () 未固定Amberlite XAD-4; () 未固定XAD-1180; () 固定化Amberlite XAD-4; () 固定化XAD-1180;

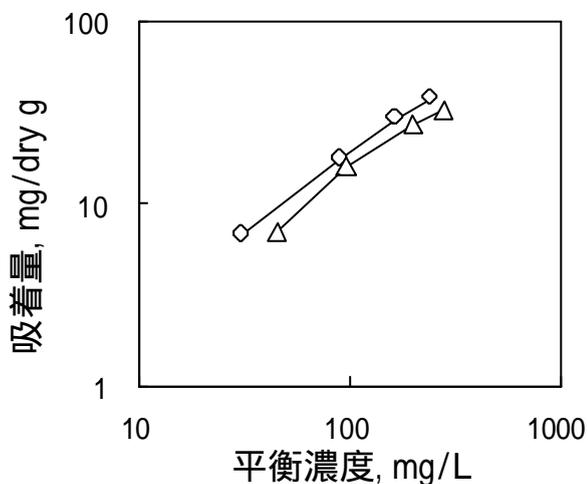


図9 固定化XAD-4によるフェノール吸着等温線: 攪拌速度 300 rpm; () at 60; () at 45;

吸着サイトはXAD樹脂に固定化されたpoly-E0E0VEセグメントだけではなく、XAD樹脂自体にもあると考えられるが、固定化したpoly-E0E0VE量の違いによる吸着挙動など、詳細な検討はまだ行っていない。しかし、XAD樹脂表面に固定化された、温度応答性樹脂が疎水化することにより、有機低

分子化合物を疎水性相互作用により捕集できることが確認できた。

3.3 吸着速度の検討

液相吸着の基本的な機構は(1) 吸着剤粒子表面の流体境膜内での吸着質の拡散、(2) 粒子内の細孔拡散と表面拡散、(3) 細孔表面への吸着の三つの素過程からなる。ゆえに吸着量の時間変化、すなわち吸着速度はこれら三つの素過程それぞれの拡散および吸着速度を含んでいる²⁾。つまり、多孔質吸着剤の粒子表面に吸着された溶質は、粒子内部の細孔へ拡散して吸着されるので、これまで用いてきたPEの単純粒子とは異なり、吸着剤が比表面積の大きい多孔質の粒子であれば、吸着に伴う内部拡散抵抗が大きく、吸着現象は拡散律速になる。拡散速度は細孔径が小さいほど遅く、表面積が同程度のものにおいては、細孔径が大きいほど、吸着速度は大きくなる。

図10にバッチ吸着法による吸着速度試験の結果を示す。

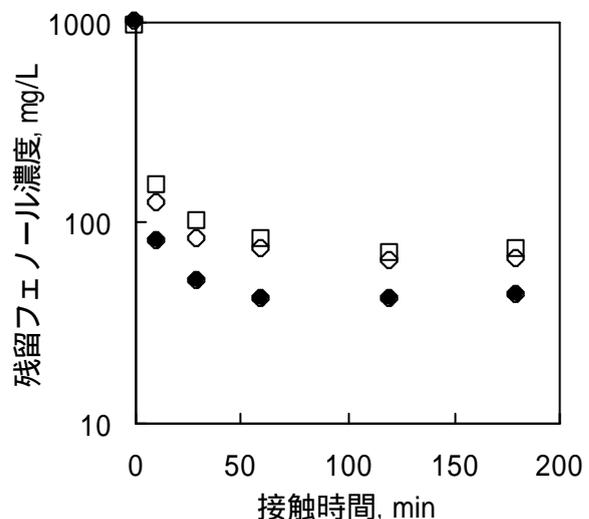


図10 XAD-4とXAD-1180および、未固定のXAD-4を用いた、バッチ吸着法による残留フェノール量: 初期濃度 1000 mg/L, 使用樹脂量 1.0 g, 回転速度 100 rpm, 液温 60; () 未固定Amberlite XAD-4; () 固定化Amberlite XAD-4; () 固定化XAD-1180;

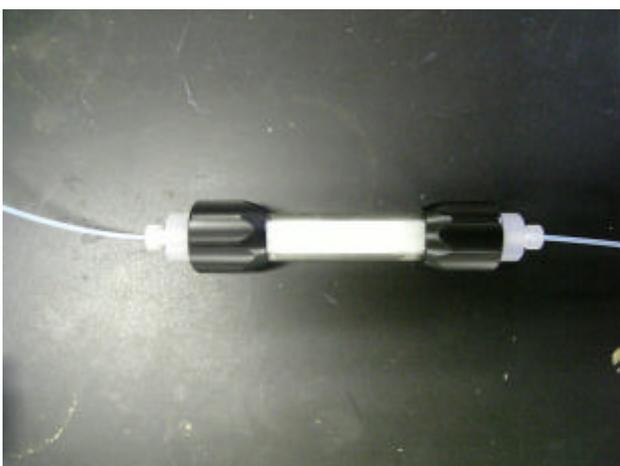
未固定XAD4は約1時間で吸着平衡に達したが、固定化したものは約2時間かかった。つまり、固定化すると、吸着速度が遅くなる傾向にあること

がわかった。これは、それぞれの樹脂表面の疎水性の強さに影響されていると思われる。しかし、固定化したXAD4とXAD1180を比較すると、吸着速度に大きな影響は見られなかった。XAD1180は細孔径が大きい、XAD4に比べて表面積が小さいため、吸着平衡に達する時間に差異がなかったと考えられる（もちろん、初期吸着においては、XAD1180のほうが速いと想像される）。

3.4 カラム吸着による検討

これまでの結果より、XAD4に温度応答性樹脂を固定化させたものが、本研究の目的とする吸着材に最適であると考え、下図の装置によりカラム吸着試験を行った。

環境ホルモンの多くは、分子中に複数の官能基



を持ち、難水溶性である。本捕集材を用いることにより、疎水性相互作用による吸着除去が期待できる。

代表的な環境ホルモンの溶解度と主な用途を表2に示す。

表2 代表的な環境ホルモン物質

	水への溶解度 g/100mL, 25	主な用途
ベンゾフェノン	< 0.1	医薬品合成原料、保香剤、紫外線吸収剤
フタル酸ジエチル	< 0.1	相溶性添加剤、Acセルロース・PSt可塑剤、化粧品
ビスフェノールA	< 0.1	ポリカ・エポキシ樹脂原料、抗酸化剤、重合禁止剤
ニルフェノール	< 0.1	非イオン性表面活性剤、乳化剤などの製造原料

この中で最も溶解度が大きいフタル酸エステル（500 mg/L, 25）について、固定化したXAD-4をカラムの充填剤とし、連続流入カラム吸着試験を行った。溶液のpHは非制御であり、液温は60、濃度は紫外可視分光光度計により測定した。結果を図11に示す。処理液は20 bed volumeまでUV吸収を示すことなく、吸着除去されていることが確認できた。また、吸着が速やかに起こり、鋭い破過曲線を示した。以上より、未固定のものと同様、優れた吸着性能を持つことが示された。

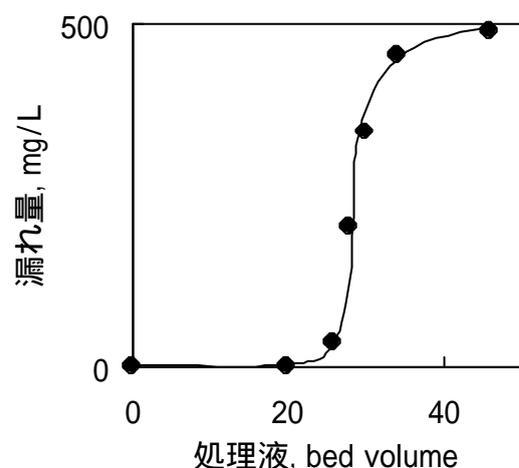


図11 温度応答性樹脂を固定化したXAD-4樹脂を用いたカラム法による、水中からのフタル酸ジエチルの除去 送液速度 0.5 bed vol/h、流入液濃度 800mg/L、60

3.5 カラム吸着後の溶出試験

通常、多孔質樹脂に吸着された物質は低沸点の有機溶媒や酸、アルカリなどを通液させることにより、吸着物質の回収・濃縮、および、カラムの再生を行う。しかし、これらはいずれも環境負荷が大きい操作である。そこで、捕集材に温熱を加え、その温度応答による脱着を試みた。結果を図12に示す。

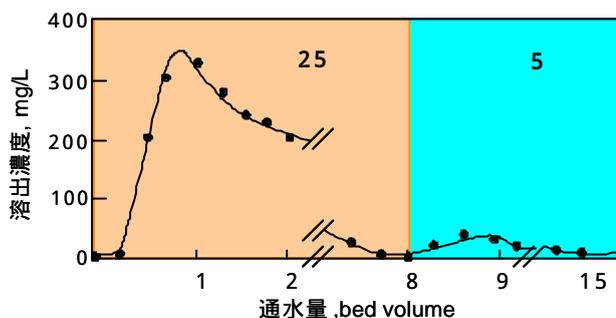


図12 純水を用いた連続流入法による、捕集されたフタル酸ジエチルの溶出試験；送液速度 0.5 bed vol./h 温度 25 5

60 において、フタル酸ジエチルを飽和状態に捕集した捕集材は、カラム内を25 に保つことにより、温度応答性ポリマーが相転移して親水化することにより、フタル酸ジエチルを放出した。その結果、約0.5 bed volume の純水を流したところから溶出が見られ、ピーク時で約350 mg/Lのフタル酸ジエチルを含む水が溶出した。

その後もじわじわと溶出し続け、約8 bed volume の純水を流したところで、溶出液中の濃度はほぼ0 (UV検出限界以下) になった。ポリマーが親水状態のとき、「水 - ポリマー - フタル酸ジエチル」との間で分配平衡が起こっていると考えられ、徐々に溶出が起こり続けたと考えられる。また、この時点でカラム内を5 に保ったところ、再び溶出が起こった。これは、温度応答性ポリマーがさらに親水性を強めたことにより、水 - ポリマー - フタル酸ジエチルとの間の分配平衡状態が変化し、再び溶出したと考えられる。

しかし、この操作により、フタル酸ジエチルを全て回収はできなかった。これは、温度応答性ポリマーに覆われていないポリスチレンサイトで吸着が起こったことと、「水 - ポリマー - フタル酸

ジエチル」の間で吸着平衡に達していることが原因であると考えられる。より、効率のよいカラムを作成するには、より密に温度応答性ポリマーが固定化された多孔質樹脂を用いる必要がある。

4. まとめ

基材に多孔質樹脂粒子を用い、表面を温度応答性ポリマーで修飾することで、以前のものよりも高効率で温度制御による難水溶性有害物質の捕集、脱捕集、再生を行うことができた。脱吸着能力の向上など、より効率のよいカラムを作成するには、より密に温度応答性ポリマーが修飾固定化された多孔質樹脂を用いる必要がある。

今後の方針としては、1. 多孔質樹脂粒子への効率的な表面修飾方法の検討 2. カラム吸脱着におけるリサイクル特性について検討 3. 本温度応答性ポリマーのセグメントであるオキシエチレン基は、AuイオンやPtイオンに対して相互作用を示すことが知られているので、本吸着材を用い、貴金属の吸着・濃縮・再生の検討などを考えている。

本研究は滋賀県地域結集型共同研究事業（平成15～19年）による成果を含む。（大阪大学理学部、青島教授の指導；滋賀県産業支援プラザ、上坂主任研究員との共同研究）

また、JSTサテライト滋賀の「平成18年度可能性試験（実用化検討）」による成果を含む。

文献

1) Tomohide Yoshida, Syokyoku Kanaoka, Sadahito Aoshima: Synthesis of Block Copolymers with Azobenzene for Photo-Responsive and New Class of Surface Modification, The 228th ACS National Meeting, August 22-26, 2004, Philadelphia, USA

2) 近藤精一〔ほか〕共著；吸着の科学，東京：丸善（1997.7）

有害物質捕集高分子の開発 (4)

繊維・有機環境材料担当 中島 啓嗣

ポリビニルアルコール (PVA) / ポリアリルアミン (PAAm) ブレンド試料を用いて Au メッキ廃水中の Au 捕集性について調べた。その結果、試料を Au メッキ液に浸漬することにより Au が捕集できることが明らかになった。試料に HCl 処理を施すことにより、捕集性能は 2 倍以上になり、既存弱イオン交換樹脂に対抗できる性能を持つことが確認できた。また、捕集後の試料をアルカリ水溶液に浸漬することにより効率よく Au を放出することも明らかになった。既存弱イオン交換樹脂と比較すると、PVA / PAA m ブレンド試料はより穏和な条件で Au の放出が可能である点、放出速度が約 5 倍速い点で優位性が見いだせた。

1. はじめに

一般に工場廃水処理では、廃水に含まれる有害物質によって異なるが、凝集剤、キレート樹脂等を用いた処理がされている⁽¹⁾。しかし、この処理により発生したスラッジ等は再び廃棄物となってしまう、処理システム全体で考えると環境負荷が低減されているとは言い難い。そのため、廃棄物の排出を抑えた処理システムの構築が求められている。

そこで本研究では、再利用が可能で、かつ目的物質の選択的捕集が可能な廃水処理材料の開発を目的としている。親水性が高く、非常に安全性の高い材料であるポリビニルアルコール (PVA) とカチオン性ポリマーであるポリアリルアミン (PAAm) を原料として用いたブレンド試料を製作し、再生可能な新規廃水処理材料としての応用を試みた。

前年度は捕集対象物を、銅イオンをはじめとした遷移金属イオンとし、PVA / PAAm ブレンド試料による水中からの捕集 / 放出挙動について報告した⁽²⁾。

本年度は金メッキ廃液からの Au の捕集について報告する。金メッキ処理は電子部品、装飾品等で多く用いられている。使用済みの廃金メッキ浴 ($c_{Au} > 1\%$) およびメッキ槽一次洗浄液 ($c_{Au} >$ 数百 ppm) は処理業者に有価で引き取りされているも

の、100ppm 以下のメッキ槽二次洗浄液等 (実測 20 ~ 80ppm) はコストの面から処理業者も引き取らないため廃棄されているのが現状である。大規模な電子部品工場での廃液量は、メッキ槽一次洗浄液だけで数百 L / 日あるため、二次洗浄液等も同様あるいはそれ以上の廃液量と考えられる。そこで未処理のまま廃棄されている二次洗浄液を対象とし、廃液中からの Au 回収について検討を行った。

当ブレンド試料は、水中で PAAm のアミノ基が解離してプラスに荷電する。一方、メッキ液中の Au は亜硫酸金 $NaAu(SO_3)$ が解離した錯イオンの状態で、マイナスに荷電して存在している。その結果、電氣的相互作用により Au の捕集が可能となると考えられる。また、捕集後の試料をアルカリ性にすることにより、アミノ基の解離が抑えられ、その結果、Au の錯イオンとの相互作用が解消され放出挙動を示すと予想される。本年度は PVA / PAA m ブレンド試料による捕集・放出性を調べるとともに、同様の吸脱着メカニズムであり、競合品となる既存アニオン交換樹脂との性能比較を中心に実施した。

Table 既存イオン交換樹脂 Au 捕集・放出性能

	強アニオン交換樹脂	弱アニオン交換樹脂	
		IRA67	IRA96SB
捕集性			
放出性	×		×

2. 実験

2.1 試薬

PVA は分子量 150000、けん化度 99 % の試薬 (シグマアルドリッチ) を用いた。PAAm は重合度 15000、L 型の 20wt% 水溶液 (日東紡績) を用いた。ジメチルスルホキシド (DMSO) およびエタノールは和光純薬製、特級を使用した。金メッキ液は亜硫酸系のものを使用し、純水により適宜希釈して用いた。弱アニオン交換樹脂はアンバーライト IRA67 (アクリル系ゲル形) とアンバーライト IRA96SB (スチレン系 MR 形) を用いた。また、試料の前処理および放出液の pH 調整には 1M HCl aq. および 1M NaOH aq. (和光純薬) を適宜用いた。

2.2 試料作製

ジメチルスルホキシド (DMSO) / 水混合溶媒 (DMSO / 水 = 6 / 4) に PVA を加え、90 ° に加熱、攪拌することにより、PVA 溶液を得た。これに PAAm 水溶液を添加し、PVA / PAAm ブレンド溶液を作製した。なおブレンド溶液中の PVA 濃度は 10wt% とした。この溶液を 0 ° 以下に冷却した十分量のエタノール中に押し出した後、一昼夜冷却エタノール中で保持することにより脱溶媒後、約 60 ° で乾燥し、その後 150 ° の真空乾燥機中で約 1 時間熱処理したものを試料として用いた。

2.3 HCl 処理

PVA / PAAm ブレンド試料 200mg を 1M HCl aq. 25ml に 1 時間浸漬後取り出し、蒸留水で洗浄した。

2.4 金属捕集・放出実験

亜硫酸系金メッキ液 ($c_{Au} = \text{約 } 1\text{wt}\%$) を蒸留水で 100 倍に希釈した水溶液を疑似廃液として用いた。

2.4.1 バッチ試験

Au 水溶液 25ml にブレンド試料 200mg を浸漬し、24 時間経過後に試料を取りだして浸漬前後の Au 濃度を高周波プラズマ発光分析 (ICP、ULTIMA2 堀場製作所) で測定してブレンド試料による Au 捕集能を評価した。また、捕集した金属のブレンド試料からの放出試験は、前述の捕集操作後の試料を 0.1M NaOH 水溶液で pH を調整した 25ml の蒸留水に約 1 時間浸漬後、試料を取り出し、溶液を ICP にて測定した。

2.4.2 カラム試験

HCl aq. で前処理したブレンド試料 ($f_{PAAm} = 9.1\text{wt}\%$) 3.27g を容量 21.4ml のカラムに入れ、100ppm Au 水溶液を通液し、捕集量が飽和した後、0.1M NaOH aq. を通液し、カラム通過後の水溶液を ICP により測定して Au 放出性能を調べた。通液速度は捕集・放出ともに 7.0ml / min とした。

3. 結果及び考察

3.1 アニオン交換樹脂の性能調査

強アニオン交換樹脂 (純水製造用) と弱アニオン交換樹脂 (IRA67、IRASB) の計 3 種類について、Au 捕集・放出試験をバッチ試験により行った。その結果を Table にまとめる。捕集性能については強アニオン交換樹脂が最も高い結果が得られた。しかし、放出性能については IRA67 以外の 2 種は非常に低く、再生可能な Au 吸着材としての性能は有していないと結論づけられた。そこで、

当ブレンド材料と弱アニオン交換樹脂 IRA67 の性能を比較した。捕集性能については IRA96SB についての比較も行った。

3.2 捕集性能評価

ブレンド試料の HCl 処理を実施し、未処理試料との比較を行った。種々のブレンド比 ($f_{\text{PAAm}} = 0.0 \sim 16.7\text{wt}\%$) の試料による Au 捕集バッチ試験結果を Fig.1 に示す。未処理試料 (○) については、 f_{PAAm} の増加に伴い捕集率は向上し、 $f_{\text{PAAm}} = 16.7\text{wt}\%$ で約 40% の Au を捕集した。一方、HCl 処理を施した試料も f_{PAAm} の増加に伴い捕集率は向上し、 $f_{\text{PAAm}} = 9.1\text{wt}\%$ 以上で 95% 以上の捕集率を示した。これは HCl 処理を行うことにより、

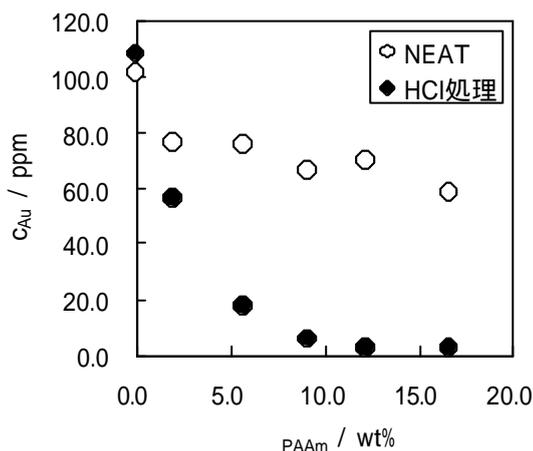


Fig.1 Au 捕集試験における残存 Au 濃度に及ぼす PAAm ブレンド比の影響(○:未処理、●:HCl 処理)

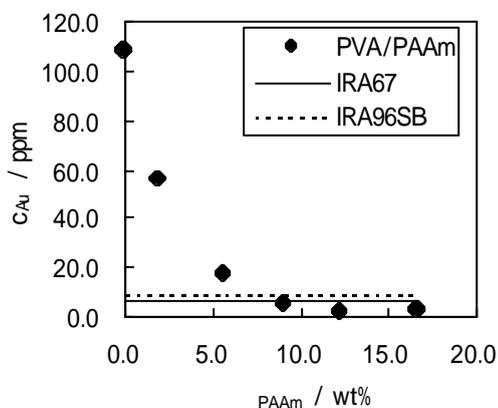


Fig.2 HCl 処理した PVA/PAAm と弱アニオン交換樹脂との Au 捕集性能比較

PAAm のアミノ基の解離が進み、その結果、有効捕集サイトが増加したためと考えられる。このことから Au 捕集特性に前処理としての HCl 処理が有効であることがわかった。同様の HCl 処理を弱イオン交換樹脂についても行った結果、IRA67、IRA96SB とともに 90% 以上の捕集率を示した(Fig.2)。

以上の結果より、PVA / PAA mブレンド試料は、HCl 処理を施すことにより Au 捕集性能は飛躍的に向上し、 f_{PAAm} が 9.1wt% 以上のブレンド比の試料は既存品の弱アニオン交換樹脂に対抗できる捕集性能を有することがわかった。

3.3 放出性能評価

放出液の pH が Au 放出性に及ぼす影響をバッチ試験により調べた。捕集操作を行った後の試料を種々の pH に調整した放出液 25ml に約 1 時間浸漬後、試料を取り出し、放出液の Au 濃度を ICP により測定した(Fig.3)。放出率は放出量を捕集量で割った値として算出した。その結果、IRA67 は pH13 以上でないほとんど放出しなかったのに対し、PVA / PAA mブレンド試料は pH12 においてもよく放出した。これは捕集サイトであるアミノ基の違いによるものと考えられる。アミンは級数が高くなるのにもとめない N 上の電子密度が増し、塩基強度は強くなる。PVA / PAA mブレンド試料は第 1 級アミン、IRA67 第 3 級アミンであ

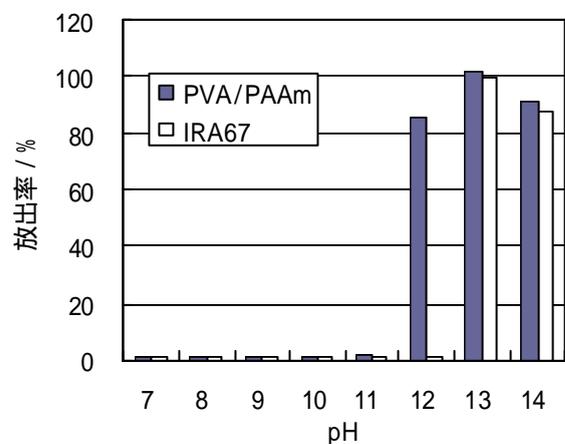


Fig.3 Au 放出率に及ぼす放出液の pH の影響

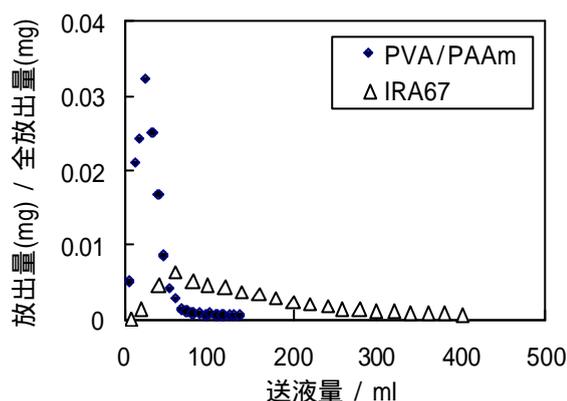


Fig.4 カラム試験によるAu放出曲線

るため、級数の高い官能基を持つ IRA67 の放出性が低い結果になったと考えられる。

カラム試験による放出性試験結果を Fig.4 に示す。PVA / PAA mブレンド試料は送液量 30ml で極大値を示したのに対し、IRA67 は送液量 60ml で最高濃度を示した。また、放出曲線の形状をみると、PVA / PAA mブレンド試料は極大値を示した後は急激な減少がみられ、送液量 100ml でほぼ完全に放出しているのに対し、IRA67 は極大値後も緩やかに減少した。この違いは材料の親水性の違いに起因する Au 錯イオンの拡散速度の違い、および前述したアミノ基の級数の違いによるものと考えられる。

以上の結果から、PVA / PAA mブレンド試料は IRA67 に比べ、迅速な Au の放出が可能であることが明らかとなった。捕集した Au を回収する際の放出速度は、放出サイクルの効率化・迅速化という点だけでなく、濃縮回収の点でも非常に重要である。つまり、全放出量の 95%を放出するのに必要な NaOH aq.量は PVA / PAA mブレンド試料、IRA67 はそれぞれ 60ml、330ml 程度であるため、PVA / PAA mブレンド試料は IRA67 に比べて約 5 倍の濃縮が可能となる。

また、PVA / PAA mブレンド試料は NaOH 水溶液だけでなく、アンモニア水溶液でも Au を放出することを ICP により確認した。放出後のアンモニア水溶液を加熱・濃縮することにより Au がガラスバイアル表面に析出し、金属光沢を示した(Fig.5(a)、Fig.6)。一方、Au メッキ原液を乾燥

させると薄桃色の結晶が析出した (Fig.5(b))。Au メッキ原液には亜硫酸金ナトリウムの約 6 倍の亜硫酸ナトリウムが添加されている。したがって Au メッキ原液乾燥残渣に見られた薄桃色は、亜硫酸ナトリウムの結晶(無色と還元した Au 微粒子(赤色が混在しているための着色と考えられる。Au メッキ原液に含まれる多くの亜硫酸ナトリウムは水中で解離し、生じた亜硫酸イオンは Au 錯イオンと同様にマイナスに荷電する。そのため、亜硫酸イオンは Au 捕集の際の妨害物質となり得る。しかし、放出液乾燥残渣の観察結果からアンモニア放出液には Au が非常に多いことが明らかであるため、PVA / PAA mブレンド試料は亜硫酸イオンに比べて Au 錯イオンを優先的に捕集している可能性が十分考えられる。

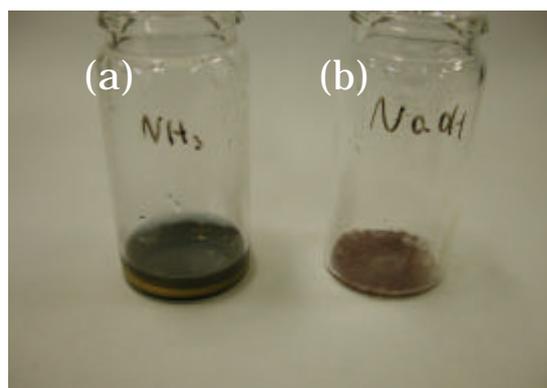


Fig.5 (a)アンモニア放出液乾燥残渣 (b)Au メッキ原液乾燥残渣



Fig.6 アンモニア放出液乾燥残渣

4. まとめ

PVA / PAAm ブレンド試料を作製し、再生可能な Au メッキ廃水処理材料としての応用を試みた。その結果、試料を希 Au メッキ液に浸漬することにより Au が捕集できることが明らかになった。試料に HCl 処理を施すことにより、捕集性能は2倍以上になり、既存弱イオン交換樹脂に対抗できる性能を持つことが確認できた。

Au 放出性能については、捕集後の試料をアルカリ水溶液に浸漬することにより効率よく Au を放出することも明らかになった。既存弱イオン交換樹脂と比較すると、PVA / PAA mブレンド試料はより穏和な条件で Au の放出が可能である点、放出速度が約 5 倍速い点で優位性が見いだせた。

今回は亜硫酸系 Au メッキ液を対象としたが、シアン系などその他の Au メッキ液へも利用可能と考えられる。

来年度は DMSO を使用しないブレンド水溶液

を芯材に湿布したコーティング材料について検討する予定である。

なお、本研究は滋賀県地域結集型共同研究の一環として取り組んでいる。

謝辞

大阪大学大学院青島貞人先生、金岡鐘局先生のご指導に感謝します。また、的確なご意見をくださった(財)滋賀県産業支援プラザ地域結集型共同研究事業主任研究員上坂貴広さんに感謝します。

文献

- (1) 三好康彦：汚水・廃水処理の知識と技術，オーム社出版
- (2) 中島啓嗣、滋賀県工業技術総合センター 2005 研究報告

健康衛生繊維製品の開発支援研究

- 導電性繊維加工の開発 -

高島支所 谷村 泰宏

直径 0.3mm のモノフィラメントに導電性を付与する加工について検討した。その結果 0.3mm のポリエステルモノフィラメントについて、NaOH での前処理を行うことで密着性に関しては改善されたが、メッキにムラが発生しモノフィラメント導電性繊維としての活用には、まだ多くの検討課題が残った。

1. はじめに

健康福祉に関連したスマートテキスタイルの開発で、開発を行う上で 0.3mm 程度のモノフィラメント導電性繊維の開発が急務となり、今回無電解メッキ技術を用い、モノフィラメントへのメッキ加工について、前処理条件を変え検討を行った。

2. ポリエステルのメッキ

樹脂にメッキを行うには、基本的には無電解メッキ（化学メッキ）を行う。よく成型品に用いられるのは、樹脂に ABS 樹脂を使い表面を薬品（クロム酸等）でエッチングし、触媒付与等の工程を経てメッキが行われる。樹脂で重要なのはアンカー効果で、樹脂に凹凸をいかに処理するかが課題となる。一般に市販されているポリエステルのメッキ繊維は、細い繊維が用いられており、開発中の製品に必要な 0.3 ~ 0.4mm の直径を持つ製品は、知る限りでは見あたらない。そこで、入手可能な範囲で材料を調達し自作を試みた。

2.1 前処理（減量加工）

そこで、入手した約 0.3mm の直径のポリエステルモノフィラメント（ブライト）の表面に凹凸を発生させアンカー効果を出すために、表 1 の条件でアルカリ減量処理を行った。

2.1.1 減量率の測定

結果として、NaOH の濃度及び処理時間によってポリエステルの減少量が表 1 のとおりとなった。予想通り処理濃度が高い方が減量率が高く、処理時間が長い方が減量率が高くなる結果であった。

サンプル	処理濃度 温度	処理時間 (分)	減量率 (%)
0-0	ブランク	0	0.0
20-5	20%NaOH 95	5	1.2
20-10		10	2.2
20-40		40	8.7
30-5	30%NaOH 95	5	2.8
30-10		10	4.3
30-40		40	14.5

表 1 NaOHによる前処理



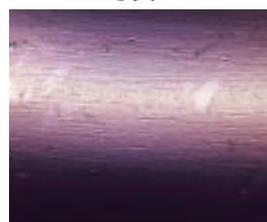
写真 : サンプル 0-0
写真 : サンプル 20-5
写真 : サンプル 20-40
写真 : サンプル 30-5
写真 : サンプル 30-40
(対物レンズ ×50)
写真



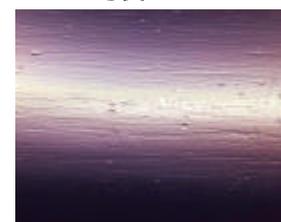
写真



写真



写真



写真

コンフォーカル顕微鏡による観察写真

2.1.2 コンフォーカル顕微鏡による観察

レーザーテック社製のコンフォーカル顕微鏡 C-130 を用い繊維の表面観察を行った。

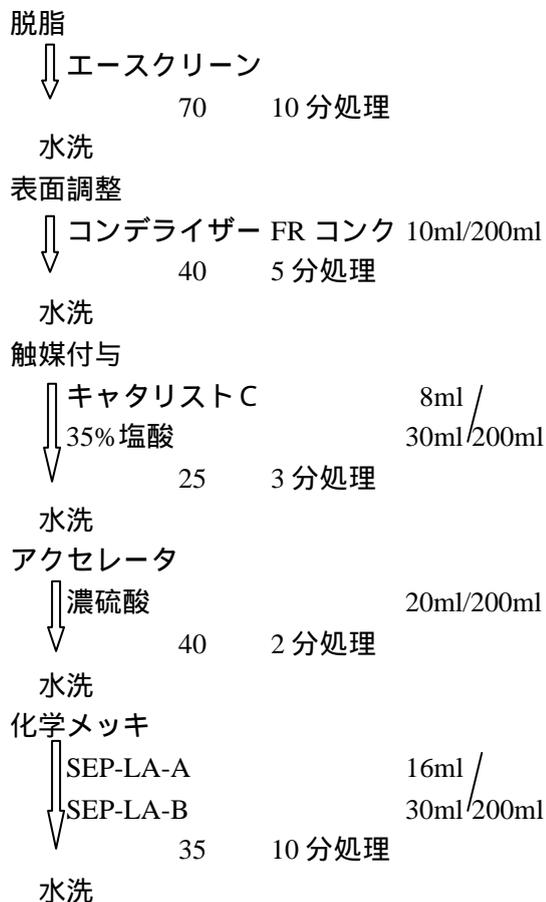
表面形状は、NaOH 処理を行っていないものは、凹凸のほとんど無いきれいな表面であった。NaOH 濃度低く処理時間が短いときは、繊維方向に細い小さな溝が発生したのが見受けられるが、濃度高く、処理時間が長くなるに従って、繊維方向に細い小さな溝が少し大きくなり、さらに丸いクレーター状の穴が発生しているのが見受けられた。

2.2 メッキ処理

次に、前処理（減量加工）を行ったそれぞれの試料について、下記の化学メッキ処理工程によってニッケルメッキを行った。

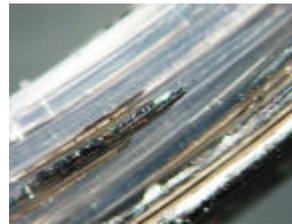
今回用いたメッキ液等の関連薬剤は、奥野製薬工業（株）のものを用いた。

化学メッキ処理工程



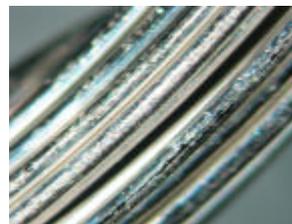
2.2.1 実体顕微鏡による観察

メッキ処理後の試料において拡大観察を行った結果、NaOH 処理を行っていないサンプル 0-0 においては、触ってもメッキが剥げそうな感じで、実際剥離し浮いているものが確認された。また、NaOH 処理を行うことでメッキの密着性が上がることが確認できた。

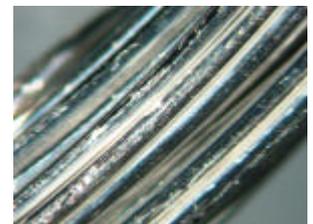


写真

写真 : サンプル 0-0
 写真 : サンプル 20-5
 写真 : サンプル 20-40
 写真 : サンプル 30-5
 写真 : サンプル 30-40
 (メッキ処理後写真)



写真



写真

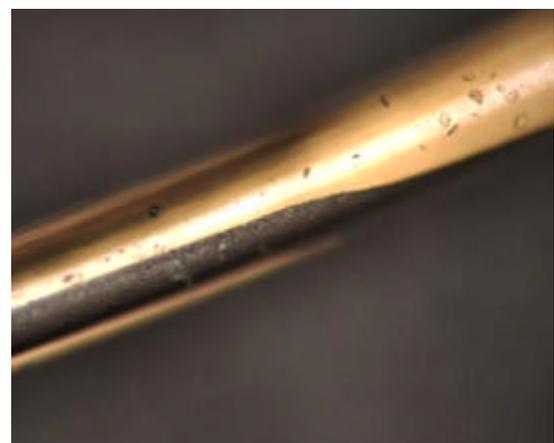


写真



写真

しかし、メッキの付着状態については、どの前処理でもばらつきがあり、写真 のようにメッキされていないところが多数確認された。



写真

メッキ加工によるムラの発生状態

2.2.2 導電性等の測定

次に、本来の目的である導電性について以下の方法で行った。



写真

2-2-1の結果から、メッキにばらつきが認められるため、モノフィラメント1本だけではメッキの抵抗が計れないため、直径40mmに20回巻き付けたメッキ繊維を、写真のように抵抗0.2の5mm幅の導電性不織布ではさんだ上からテスターのクリップではさみ、抵抗値を読み取り、導電性の比較を行った。

また、メッキの付着量についても比較を行った。

結果は図1のとおりで、導電性についてはNaOH処理を行っていないサンプル0-0においては、抵抗が高かったが、処理を行っているものはそれに比べ低くなった。NaOH処理を行っていないものは、メッキが剥離し通電面積の減少で抵抗が増加したためと考える。メッキの付着量については、NaOH処理の時間が長いほど多く、20%と30%濃度では同じ処理時間でも30%濃度が多い結果となった。

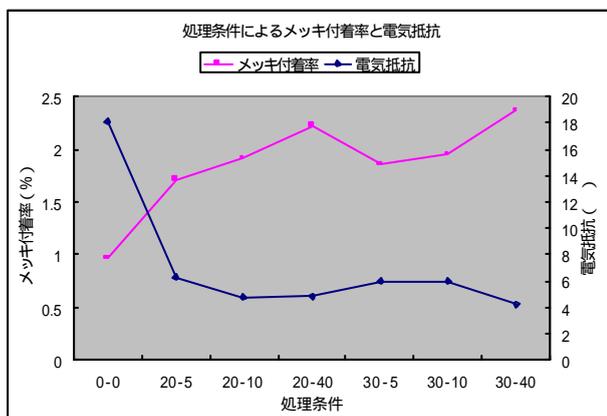


図1

処理条件の違いによるメッキ付着量と電気抵抗
また、メッキの付着量と電気抵抗の関係をみてみると、負の相関がみられた。

2.2.3 表面粗さ測定

レーザーテック社製のコンフォーカル顕微鏡C-130を用い繊維の表面粗さの測定を行った。

その結果を表2・表3に示す。

この結果を基に、電気抵抗との相関性について検討したところ、表面粗さのRsk値(粗さ曲線のスキューネス)と相関が0.8程度あったが、その関与についてはまだ考察を行っていない。

	Ra	Rp	Rv	Rz	Rc
0-0	0.092	0.267	0.303	0.570	0
20-5	0.155	0.390	0.431	0.821	0
20-10	0.246	0.551	0.521	1.072	0
20-20	0.206	0.516	0.518	1.034	0
20-40	0.163	0.420	0.460	0.880	0
30-5	0.442	0.797	0.812	1.609	0
30-10	0.315	0.607	0.602	1.209	0
30-20	0.070	0.195	0.241	0.435	0
30-40	0.218	0.578	0.576	1.154	0

表2 表面粗さ(1)

	Rt	Rq	Rsk	Rku	RSm
0-0	0.570	0.073	-0.186	0.848	0
20-5	0.821	0.125	-0.067	0.847	0
20-10	1.072	0.195	-0.021	0.809	0
20-20	1.034	0.145	0.007	0.661	0
20-40	0.880	0.136	-0.002	0.895	0
30-5	1.609	0.372	-0.021	0.893	0
30-10	1.209	0.259	0.017	0.861	0
30-20	0.435	0.057	-0.053	0.860	0
30-40	1.154	0.185	0.022	0.915	0

表3 表面粗さ(2)

2.2.4 剥離テスト

セロハンテープによる簡易な剥離テストを行った。

まず、市販のセロハンテープで、メッキ繊維の束の上から指の腹で強く押しつけて、剥離の確認を行った。

その結果サンプル 0-0 のみ剥離が認められた。

3. まとめ

以上の結果から、0.3mm のポリエステルにおいても NaOH で前処理を施すことで、メッキが改善されることが確認できた。また、メッキ付着量が、NaOH の濃度と処理時間とに相関が見られることが確認できた。ただし、メッキのムラが相

当多く発生するために、モノフィラメントで導電性を有する製品を作るには、このムラをいかに改善するかが今後の課題となる。

NaOH 処理の前処理段階で、Rsk 値を評価することで、メッキの導電性を知る手がかりになる可能性が見いだされた。

文献

電気鍍金研究会（林忠夫、松岡政夫、縄舟秀美）：無電解めっき - 基礎と応用 - 日刊工業新聞社

廃棄天然資源の炭素化物を用いた機能性材料の開発

- ヨシ・竹からの活性炭の開発 -

高島支所 脇坂 博之

持続的な社会構造の形成のために迫られている資源エネルギーのパラダイムシフトに備えて、生活環境の維持に必要な不可欠な材料となった活性炭に注目して、その生産を再生可能資源であるバイオマスから行うために必要な基礎的研究を行った。

未利用バイオマスのうち、びわ湖の水辺環境の浄化に寄与し、工業的には未利用なヨシと同じくイネ科の植物であり里山の放置竹林が問題となっている竹に注目し、活性炭原料としてのポテンシャル追究と生体構造や含有成分が活性炭の製造工程や物性に与える影響について追究した。その結果、ヨシ活性炭の BET 比表面積は賦活温度 950 °C、CO₂ 濃度 50 %、賦活時間 45 分において、比表面積 1085 m²/g となり、ヨシが活性炭原料になりうる可能性を見出した。また、竹の含有成分であるカリウムに注目し、賦活反応時のカリウムの触媒作用と生体構造の関係について追究したところ、賦活反応は生体構造を反映して進行し、カリウムは賦活反応の触媒として作用することがわかった。

竹中のカリウムは細胞間の中間ラメラ層に偏在しており、細胞壁に賦活反応が進行すると反応が急激に促進され、ランダムな細孔径性が生じた。従って、カリウムを低減させることにより、ミクロ孔 (< 2 nm) の細孔分布を鋭化させた活性炭の製造が可能であることを見出した。得られた活性炭の諸物性は市販品と遜色なく、また、VOC や水中のカビ臭原因物質の吸着特性にも優れていた。ヨシ活性炭のカビ臭吸着特性は上水処理用活性炭とほぼ同等の性能を示した。

1. はじめに

活性炭は nm サイズの微細孔を有する炭素材料である。この微細孔は炭素内部に網目状に形成され、その微細孔の表面積の和は 500 m²/g を超え、その細孔内に様々な物質を吸着固定する。

工業的利用としては、その吸着能を生かし化成品の脱色や精製に利用されてきたが、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して考えられてい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社会的基礎資材としての需要が生まれ、その利用は増加の一途をたどっている。

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。しかし、近年の中国やインドなどの新興国の経済成長に伴う化石資源の価格上昇が活性炭原料の価格高騰や輸送コストの増加を生じさせ、製品価格を押し上げている。さらにエネルギー、資源面からの原料供給不安の問題や地球温暖化の抑制、資源、廃棄物リサイクルの問題から、活性炭原料は化石資源から植物原料へ転換すべきであるとの社会的要請も生じている。こうした気運の高まりにより、今後活性炭原料は化石資源からバイオマス資源へとパラダイムシフトせざるをえないと考えられる。ヤシ殻活性炭は現在最も需要の高いバイオマス由来活性炭であるが、原料であるヤシ殻は東南アジアが原産であり、輸送コストや輸送における

環境影響、そして国内バイオマス資源の利活用推進の課題があり、新たな代替バイオマス活性炭が求められている。

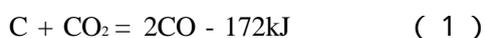
竹は日本の森林面積の約 0.6 %程度とされているが、多くは市街地に隣接する里山に立地し放置され、拡大する竹林が社会問題となっている。

また、ヨシは水質の浄化に有効とされている植物で、琵琶湖には 160ha 程度群生している。竹と同様、成長速度は速く、1年で5メートルにも達するものもある。しかし、ヨシ群落の維持に年に1度刈り取る必要があり、刈り取ったヨシはヨシ製品やヨシ紙、腐葉土として利用されているが需要が少なく、新たな利用法が模索されている。

竹やヨシはイネの仲間分類される植物であり、数年で成長することから、一定のスパンを持って利用できる天然材料である。天然材料を炭素化原料として見たとき、成長速度が速く、持続的に利用可能な竹やヨシは活性炭の製造において有利と考えられる。そのため、竹の活性炭については、その細孔特性や吸着性について多くの報告例がある¹⁾⁴⁾。しかし、天然材料である竹は、その産地や種類、成長過程によって竹を構成するミネラルなどの元素や成分組成が異なる⁵⁾⁶⁾。その結果、得られる活性炭の品質が一定しない可能性も考えられるが、これら竹の元素組成と活性炭の賦活挙動や細孔特性との関連に関する報告例はほとんどない。一方、ヨシに関しては活性炭として利用する報告例はほとんどない。

活性炭の製造では、しばしば賦活ガスとして水蒸気が用いられてきた。しかし、水蒸気供給のためにボイラーを必要とするため、製造コストを押し上げる。そこで本研究ではボイラーを必要としない二酸化炭素を用いた賦活を行い、竹からの活性炭製造を検討した。

なお、賦活反応は次式で示すように吸熱反応であり⁷⁾、850 以上の高温で行う必要がある。



本研究では、まず竹とヨシの賦活条件と細孔特

性や吸着性能との関係を検討した。次に、竹のミネラル成分において、80 %近くを占めるカリウムに注目し、カリウム成分の賦活工程への影響について調査した。また、得られた活性炭の VOC およびカビ臭原因物質(2-メチルイソボルネオール、ジェオスミン)の吸着能についても検討した。

2. 実験

2.1 炭素化および賦活処理

原料の竹には京都府産のモウソウチク (*phyllostachys heterocycla*)を用いた。竹を長さ 5 cm 程度に輪切りしたのち、縦に厚さ 2, 3 mm の短冊状に切断し、磁性皿に載せ炭化炉(図1)に入れ、窒素雰囲気下(1 L/min)において800 (昇温速度 10 /min) 15 分間処理した後、徐冷することにより炭素化処理を行った。また、ヨシは琵琶湖に群生するものを用いた。炭素化試料は長さ 5cm 程度に輪切りにし、幅 5mm 程度の短冊状に切断後、竹と同条件にて炭素化を行った。炭素化物の収率は次式から求めた。

$$Y_c = (M/M_0) \times 100 \quad (2)$$

ここで、 Y_c は炭化物の収率(%), M は竹またはヨシの乾燥重量、 M_0 は炭素化物の乾燥重量である。乾燥重量は、試料を 105 で 2 時間乾燥させた後、測定した。

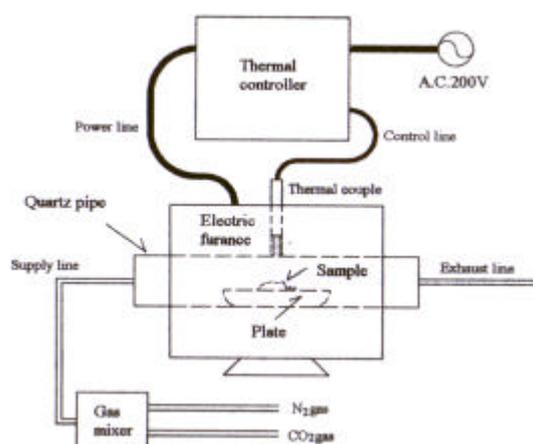


図1 炭化炉の概略図

活性炭化を行う賦活処理は、炭素化物を長さ 1 cm 程度に切断し (約 0.5 g)、磁製皿に載せて炭化炉に入れ、窒素雰囲気下 (1 L/min)、昇温速度 10 °C/min でヨシは 950 °C、竹については 900 °C の各賦活温度まで昇温した。その後、二酸化炭素を導入し賦活処理を行った。また、CO₂ 濃度を窒素を混合することで 50 % として処理を行った。混合ガスの流量は、1 L/min に固定した。また、賦活収率は次式から求めた。

$$Y_a = W/W_0 \times 100 \quad (3)$$

ここで、Y_a は賦活収率 (%)、W は炭素化物の乾燥重量、W₀ は活性炭の乾燥重量である。

2.2 測定

竹の賦活挙動については、窒素雰囲気下で 900 °C まで昇温した後に CO₂ を導入し、その重量減少速度を測定した。活性炭の表面形態について走査型電子顕微鏡 (SEM、日立サイエンス製、S-3000N) を用いて観察した。また灰分中の元素分析は、X 線マイクロアナライザー (エダックス・ジャパン製、EDAX) により測定した。

ヨウ素吸着量については JISK1474 に従って、N/10-ヨウ化カリウム水溶液を用いて、25 °C におけるヨウ素の吸着等温線を測定し、平衡濃度 2.5 g/L における吸着量から算出した。液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線は全自動ガス吸着量測定装置 (ユアサイオニクス製、AUTOSORB-1-C/VP) 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 プロットから算出した。全細孔容積は相対圧 0.99 における窒素吸着量から算出した。平均細孔直径 D (nm) は細孔構造が円筒型にあると仮定して、比表面積 S (m²/g) と全細孔容積 V (mL/g) から次式により算出した。

$$D = 4000V/S$$

また、ミクロ孔領域 (< 2 nm) の細孔容積は Horvath-Kawazoe 法⁸⁾を用いて計算した。

VOC の吸着特性については、臭気成分として、

アンモニア、トルエン、ホルムアルデヒド、硫化水素を用いた。活性炭 25 mg をシャーレに採取し、5 L のテドラバックに入れた。その後、100ppm の各成分を 3 L 導入し、時間毎の濃度減少を北川式ガス検知管にて測定した。カビ臭の吸着能は、JWWA K113 を参考に 25 °C におけるカビ臭の吸着等温線を測定し評価した。測定は、以下のように行った。まず、1000 ng/L に調製した 2-MIB およびジェオスミンの標準原液を作成した。試薬は和光純薬製のものを用いた。次に 45 μm 以下に調製した各粉末活性炭を約 30 mg (0.01 mg の桁まで秤量) を量り取り、メスフラスコに移し、水で 100 ml にメスアップし激しく混和させ、懸濁液とした。バイアル瓶に標準原液 50ml を採取し、これに活性炭懸濁液を 0 ~ 1.5 ml まで加え、スターラーにて 400 rpm、1 h 攪拌した。その後、0.45 μm のメンブランフィルターをセットした固相抽出カラム (Empore ディスク SDB-XC) に毎分 10 ml で通水後、窒素ガスにより 30 分乾燥させた。乾燥後、ジクロロメタン 1.3 ml で溶出させ、1ml に濃縮後ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS 島津製作所 QP-5050A) にて測定した。定量はカビ臭標準試料による絶対検量線法により原液中のカビ臭残留濃度を求めた。

GC/MS による測定条件は以下のとおりとした。

カラム : DB-35 (J&W 30m 0.25 mm)

カラム温度 : 40 °C (1 min) - 20 °C/min - 200 °C (1min)

気化室温度 : 200 °C

注入量 : 2 μL (スプリットレス)

測定フラグメント (m/z)

2-MIB : 95, 107, 135

ジェオスミン : 112, 111, 125

3. 結果と考察

3.1 ヨシ・竹からの活性炭の製造

ヨシおよび竹活性炭を各賦活温度にて、賦活時間を変化させて活性炭を製造した。表 1 に得られ

た活性炭の収率、比表面積、細孔特性をまとめて示す。その結果、ヨシでは 1085 m²/g、竹については 1150 m²/g の活性炭を得ることができた。表 2 に得られた活性炭物性と市販のヤシ殻および上水処理用活性炭との比較を示す。ヨシや竹の物性値は市販のものと遜色のない物性値を示しており、ヨシや竹は活性炭の原料としての可能性を示すことが明らかになった。

表 1 ヨシおよび竹の賦活時間変化による諸物性

	賦活時間 (分)	収率 (%)	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (mL/g)	平均細孔直径 (nm)
ヨシ	5	86.6	357	0.16	1.73
	15	74.5	627	0.28	1.78
	30	58.0	939	0.46	1.94
	45	24.0	1085	0.58	2.12
	60	18.5	489	0.29	2.37
竹	5	90.9	216	0.09	1.63
	15	79.6	584	0.25	1.69
	30	62.9	949	0.41	1.72
	45	43.8	1150	0.50	1.74
	60	9.5	1006	0.43	1.70

表 2 市販活性炭との比較

	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (mL/g)	平均細孔直径 (nm)	ヨウ素吸着量 (mg/g)
ヨシ	1085	0.58	2.12	980
竹	1150	0.50	1.74	1020
ヤシ殻活性炭	1256	0.51	1.69	1050
上水処理用活性炭	1137	0.53	1.88	980
活性炭(瀝青炭)	1022	0.50	1.98	950

3.2 竹含有カリウムの賦活工程への影響

竹に含有されるカリウムの賦活工程への影響を調べるために、カリウム含有量の異なる竹炭素化物を調製し、その賦活挙動を調べた。カリウム成分の低減は、竹炭素化物を純水に浸漬、洗浄を繰り返すことによって行った。また、カリウムの添加は、5%水酸化カリウム水溶液に 0.5 g の竹炭素化物を入れ、3 h 減圧脱気処理を行った後、試料をろ紙上に取り出し乾燥することによって行った。処理後の竹炭素化物中に含まれるカリウム量は ICP (Inductively Coupled Plasma, 誘導結合プラズマ)

ラズマ)発光分析装置により測定し、表 5 に示す。

表 5 竹炭中のカリウム増減処理

記号	処理方法	カリウム濃度 (%)
B-0.3	水洗浄	0.3
B-0.5	ブランク	0.5
B-0.9	カリウム添加	0.9

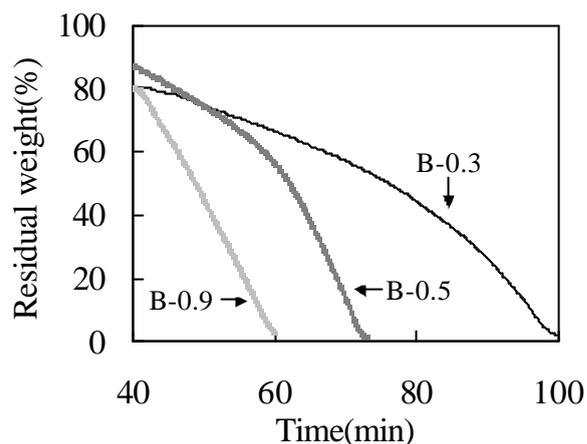


図 2 カリウム量の違いによるTG曲線の変化

それぞれの竹炭素化物について、賦活挙動を TG を用いて測定し、図 3 に示す。図は 40 分で 900 まで試料を昇温した後、CO₂ を導入して重量の減少する過程を示している。図より、竹炭素化物中のカリウム濃度が賦活工程に大きく影響していることがわかる。カリウム添加竹炭 (B-0.9) では、賦活工程をとおして線形的に重量減少していることがわかる。一方、洗浄竹炭 (B-0.3) やブランク竹炭 (B-0.5) では賦活工程の途中で減量速度が速くなっていることがわかる。カリウムは竹炭素化物中に KOH、KCO₃、K₂O として含まれていると考えられる。一方、これらの化合物は、工業的な活性炭製造時の賦活処理に用いられている。従って、竹中のカリウムは賦活反応の正の触媒として機能していると考えられる。

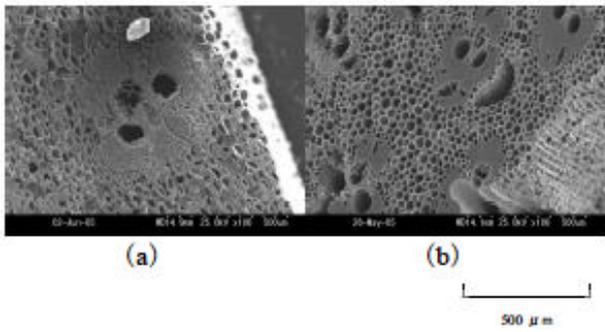


写真1 SEMによる竹の断面写真
(a)生竹、(b)竹炭素化物

写真1に生竹と竹炭のSEM写真を示す。写真から竹は炭素化後も生体組織の形状を反映していることがわかる。従って、賦活反応は維管束部の道管などからCO₂が進入して細胞内壁ルーメン側より進行していくと考えられる。一方、竹などの植物に含まれるカリウムはペクチンを主成分とした細胞間の中間ラメラ層に偏在している⁹⁾。従って、竹の生体組織構造から見た場合、賦活反応は細胞壁の二次壁、一次壁、そして中間ラメラ層の順に反応を進行していくと考えられる(図3)。

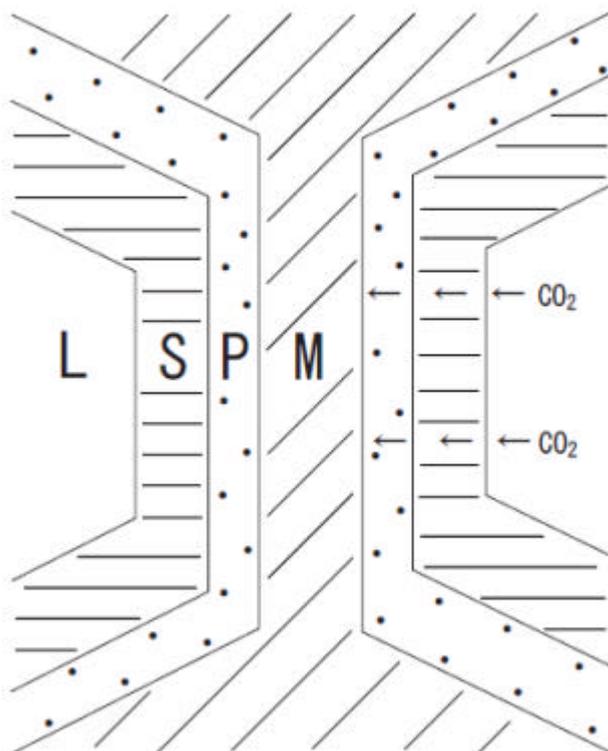


図3 竹の賦活反応の進行モデル図

このため、賦活反応の初期において、セルロースが主成分である二次壁を中心とするガス賦活が進行し、その後、カリウムが偏在する中間ラメラ層に賦活が進行することで、はじめてカリウムの触媒作用が働くと考えられる。図2におけるB-0.3、B-0.5の減量速度の増加は、初期のセルロース主体の二次壁の賦活反応の後、反応が中間ラメラ層に達してカリウムによる触媒作用が加わり、減量速度が大きくなったためと考えられる。また、B-0.3は洗浄によってカリウムが低減されたことで、初期の減量速度がB-0.5よりもさらに緩やかになったと考えられる。一方、カリウムを定着させたB-0.9では、炭素化物全体にカリウムが存在したため、生体組織の影響を受けることなく反応初期よりガス賦活とカリウムの触媒作用が同時に生じて、減量速度が大きくなったと考えられる。

3.3 含有カリウムの細孔分布への影響

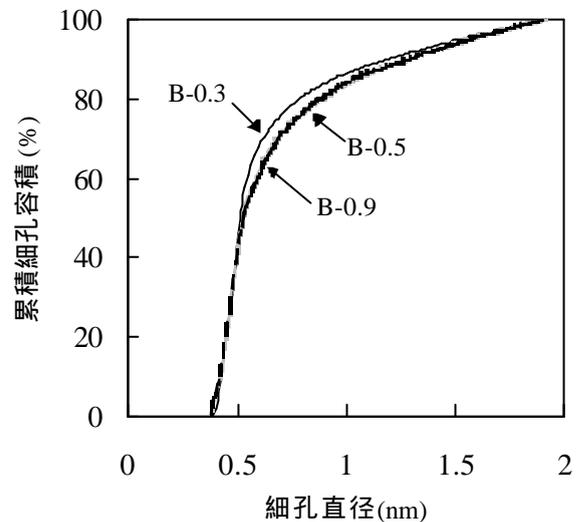


図4 賦活収率70%におけるカリウム量の異なる竹活性炭の細孔分布

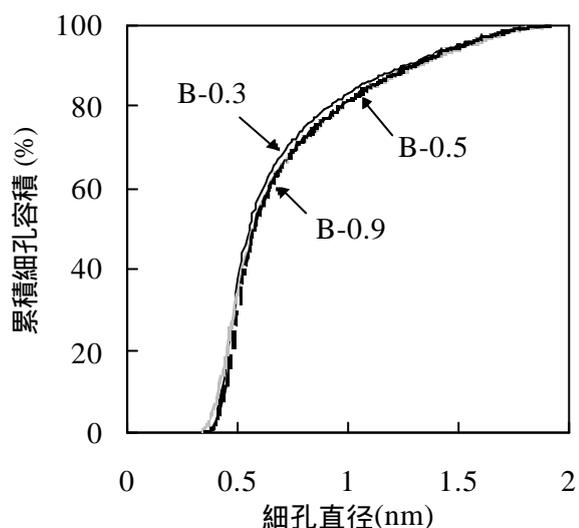


図5 賦活収率35%におけるカリウム量の異なる竹活性炭の細孔分布

カリウム量によるミクロ孔領域 (< 2 nm) の細孔特性の変化について検討を行った。図4に収率70%時のミクロ孔領域の累積細孔分布について、2 nmまでの細孔容積を基準としてプロットしたものを示す。また、図5には収率35%における累積細孔分布を示す。両プロットを比較して、収率70%において、細孔分布に顕著な違いが認められ、カリウムの含有量を低下させたB-0.3はシャープな細孔分布を示した。一方、図5から賦活反応が進んでカリウムの触媒作用が加わると、同様な細孔分布となることがわかる。おそらくB-0.3は賦活初期において、カリウムの影響をあまり受けず、セルロース主体の二次壁の生体構造が反映され、比較的均一な孔が形成されたのではないかと考えられる。従って、竹の生体組織中のカリウム量を調整することで、細孔特性の異なる活性炭が製造可能であることが示唆された。

表6に収率70%および35%における竹活性炭の細孔特性を示す。

収率70%におけるB-0.3は他の試料と比較して平均細孔径が小さく、これは細孔分布の結果と一致しており、賦活反応初期において均一な孔の形成が生じているものと理解される。

表3 カリウム量の異なる竹活性炭の諸物性

	収率 (%)	比表面積 (m^2/g)	全細孔容積 (mL/g)	平均細孔径 (nm)	ヨウ素吸着量 (mg/g)
B-0.3	70	824	0.33	1.59	798
B-0.5	70	880	0.37	1.69	843
B-0.9	70	715	0.31	1.71	620
B-0.3	35	1109	0.49	1.77	1102
B-0.5	35	942	0.41	1.72	982
B-0.9	35	1083	0.51	1.87	863

3.4 ヨシ、竹活性炭のVOCおよびカビ臭吸着特性について

作製した各活性炭のガス吸着性能を測定した。吸着性能を測定するガスとして、アルカリ性～酸性までの各種ガス（アンモニア、ホルムアルデヒド、トルエン、硫化水素）4種類を選んだ。比較活性炭として、表2に記載のヤシ殻および瀝青炭由来を用いた。図6～9に各種ガスの除去率を示す。活性炭はアンモニアに対しての吸着能が悪い。しかし、瀝青炭由来のものは他と比較して吸着能が高い。おそらく活性炭表面の官能基やpHに関係があると思われる。今回作製した竹およびヨシ活性炭はアンモニアに対し、市販のヤシ殻よりも高い吸着性能を示した。またホルムアルデヒド、トルエン、硫化水素に対する吸着性能も市販のヤシ殻、瀝青炭と同等の性能を示した。従って、ヨシ、竹活性炭については、市販と同等の吸着性を示し、性能的に問題のないことがわかった。

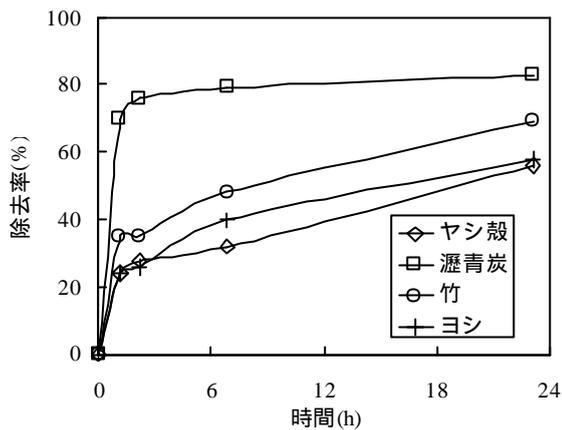


図6 アンモニアの除去率

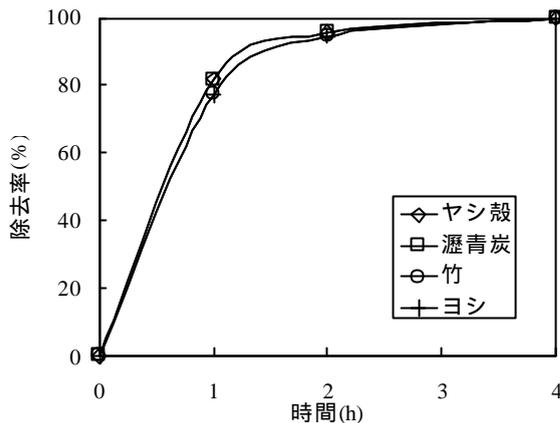


図9 硫化水素の除去率

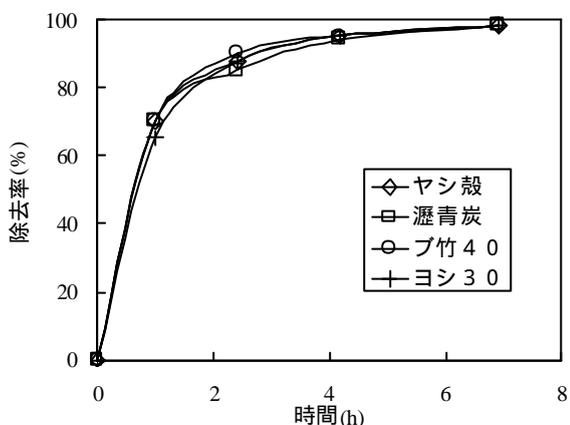


図7 ホルムアルデヒドの除去率

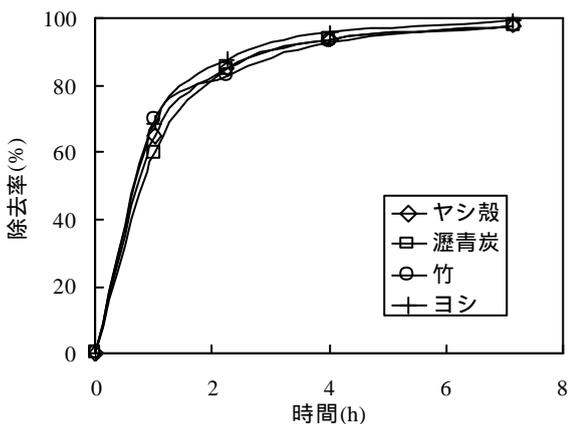


図8 トルエンの除去率

図10、11にカビ臭原因物質である2-MIBおよびジェオスミンの吸着能について示す。比較活性炭として、表2記載のヤシ殻および上水処理用活性炭を用いた。ヨシおよび竹活性炭は、いずれも市販のヤシ殻活性炭よりも除去率が高く、特にヨシ活性炭はカビ臭の吸着性に優れ、上水処理用活性炭と同等以上の吸着除去性能を示し、ヨシ活性炭がカビ臭の吸着性能に優れていることを示した。

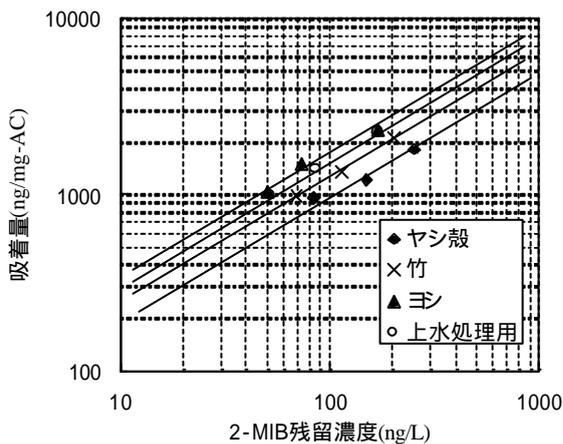


図10 2-MIBの吸着等温線

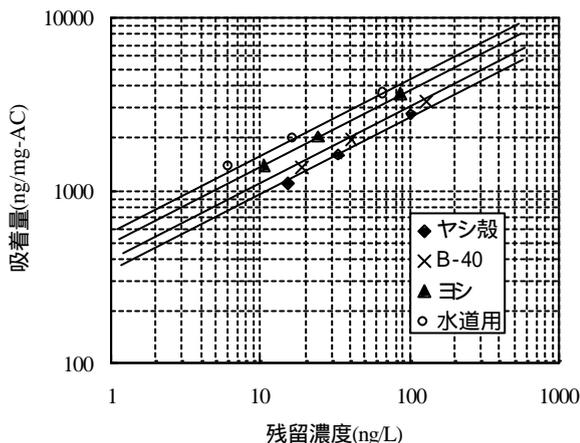


図 1 1 ジェオスミンの吸着等温線

4. まとめ

持続的な社会構造の形成のために迫られている資源エネルギーのパラダイムシフトに備えて、生活環境の維持に必要な不可欠な材料となった活性炭に注目して、その生産を再生可能資源であるバイオマスから行うために必要な基礎的研究を行った。未利用バイオマスのうち、ヨシと竹に注目し、活性炭原料としてのポテンシャル追究と生体構造や含有成分の活性炭の製造工程や物性に与える影響について追究した。その結果、ヨシ活性炭の BET 比表面積は賦活温度 950、CO₂ 濃度 50%、賦活時間 45 分において、比表面積 1085 m²/g となり、ヨシが活性炭原料になりうる可能性を見出した。また、竹炭素化物に含まれるカリウムの触媒作用に注目し、賦活反応への影響を調べた。竹の生体組織構造上、カリウムは細胞間の中間ラメラ層に偏在する。この部位は遮断されているために、賦活反応は、まずカリウムをほとんど含まない二次細胞壁から進行し、その後、カリウムの偏在する中間ラメラ層に達するため、賦活反応がある程度進むとカリウムの触媒作用によって急激に重量減少することがわかった。賦活収率 70% の初期において、細孔分布を測定したところ、カリウム含有量を減少させた試料は、細孔分布がよりシャープになることがわかった。竹炭素化物中のカリウム量を制御することによって細孔特性の異なる活性炭を製造できることが示唆された。得ら

れた活性炭の諸物性は市販品と遜色なく、また、VOC や水中のカビ臭原因物質の吸着特性にも優れていた。ヨシ活性炭のカビ臭吸着特性は上水処理用活性炭とほぼ同等の性能を示した。

謝辞

ICP 測定にご助力頂きました当センター阿部弘幸氏、BET 比表面積、細孔特性測定にご指導・ご助言頂きました滋賀県工業技術総合センター信楽窯業試験場の中島孝氏に深く感謝致します。

文献

- 1) I. Abe, S. Iwasaki, K. Asami, J. Senda, *TANSO* **2003** [No.208]114-119[inJapanese].
- 2) I. Abe, S. Iwasaki, J. Maruyama, T. Ohe, T. Fukuhara, *Kagaku To Kogyo* **75**,7(2001)331-333.
- 3) I. Abe, T. Hasegawa, Y. Shibutani and S. Iwasaki, *TANSO* **2004**[No.215]241-245[inJapanese].
- 4) S. Iwasaki, T. Hasegawa, K. Ohya, Y. Sibutani and I. Abe, *TANSO* **2005**[No.220]270-275[inJapanese].
- 5) S. Fjiwara, K. Sima and K. Ciba, *Bamboo J.* **20**(2003) 52-59[inJapanese].
- 6) S. ochimaru, K. Ohtani, K. Tomita and T. Minamide, *Bamboo J.* **22**(2005)61-70 [inJapanese].
- 7) 真田雄三, 鈴木基之, 新版 活性炭の基礎と応用(藤元薫編)(1996)p.48, 講談社.
- 8) G. Horvath and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 470(1983).
- 9) Y. Konishi, S. Hirano, H. Tsuboi and M. Wada, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **68**,1(2004)231-234.

繊維製品の快適性評価に関する研究 (布団の素材による快適性への影響)

繊維・有機環境材料担当 石坂 恵

夏用布団の快適性評価について、ポリエステル布団と麻布団を試料とし、健康な成人男性を被験者に生理面（簡易的な睡眠深度の測定・寝床内気候の測定）、心理面（OSA 睡眠調査・SD法による主観評価）、物理面（吸放湿性・通気性・圧縮特性）からの検討を行った。その結果、SD法による主観評価では総合評価得点とべたつき感やかたさに有意差があり、夏用布団を評価する上で、べたつき感に関する水分移動特性やかたさを評価することの必要性が考えられた。

1. はじめに

最近の調査では、国民の 20%が睡眠に関して何らかの不満を持っていると言われている。より快適な睡眠を得ることは、人が健康を維持する上で非常に重要であり、睡眠に関する研究は注目されている。しかしながら、睡眠に関連する製品(寝装寝具類)の評価は画一化されていない。そこで、快適な寝具を得るための設計に役立つ寝具の評価方法を提案したいと考えた。

布団の素材として、県内には近江真綿や麻綿といった特殊な素材を扱っている企業がある。天然繊維が再注目されているなかで、滋賀県ならではの素材のよさを評価しておく必要があると思われる。

そこで、今年度は布団の素材に注目し、滋賀県の特徴的な素材の一つである麻を用いた布団と比較的安価でよく使用されているポリエステルの布団を中心に、布団の素材の違いによる快適性の違いを比較し、快適性に及ぼす要因を明らかにすることによって、快適な布団を設計するための評価方法を提案することを目指した。

ここで、麻布団を評価するにあたり、麻は吸湿性や速乾性がよく、シャリ感をもったかたい風合いを有し、夏用の衣類として好まれていることから、今回は夏用布団としての快適性の違いを比較することにした。

2. 方法

2.1 睡眠評価試験方法

サイズ、重さが同じで素材が異なる2種類の布団を試料として、睡眠評価試験を行った。試料の詳細を表1に示す。

表1 試験試料の詳細

		Sam.A ポリエステル布団	Sam.B 麻布団
敷布団	サイズ	100×210cm	100×210cm
	中わた	ポリエステル100% 1.8kg	麻100% 1.8kg
	側生地	ポリエステル65%綿35%	麻100%
シーツ		綿100%	麻100%
肌布団	サイズ	150×210cm	150×210cm
	肌布団	ポリエステル100% 0.6kg	ポリエステル100% 0.6kg
	カバー	ポリエステル65%綿35%	麻100%

生理的な評価として、簡易的な睡眠深度判定装置により睡眠深度を測定した。その他寝床内温湿度4点を終夜測定した。

心理的な評価として、OSA 睡眠調査とSD法による布団の主観評価を行った。

実験条件は下記の通りである。

被験者：3名（健康な成人男性）

実施期間：平成18年8月～9月上旬

実施場所：各家庭の寝室

室内環境：温度28 設定

(温度 27±3 湿度 70±15%)

試験方法：一晩ずつ交互に布団を換え、9セット分のデータを用いた。

Sub.1 Sam.A B A B A B

Sub.2 Sam.B A B A B A

その他：枕は統一した。

2.1.1 生理量評価方法

睡眠深度を睡眠深度判定装置（スリープモニター（株）ジェピコ製）を用いて測定した。この睡眠深度判定装置は、エアーマットタイプであり、圧力センサーにより脈拍数、呼吸数、いびき数等の生態情報を計測する。心拍強度の変動により睡眠深度の分析を行うことができるシステムであり、簡易的な指標として用いた。

また、寝床内温湿度は、温湿度センサーを用いて、4点（背中（敷き布団と人体間）、胸部（掛け布団と人体間）、足元および室内）を測定した。

2.1.2 心理量評価方法

（1）睡眠感評価方法

睡眠の善し悪しや熟睡感の有無、起床時の体調などの「主観的睡眠感」を評価するために、OSA睡眠調査票を用いた。

この調査票は、日常生活態度や起床直後の睡眠感を評価する質問紙で、就寝直前に記入する「A.睡眠前調査」（質問項目 21 問）と目覚めてすぐに記入する「B.起床時調査」（質問項目 33 問）の二部から構成されている。「A.睡眠前調査」は、日常行動の最低限の把握、一般的な生活態度、就寝前の身体的・精神的状態を把握する内容の質問構成になっている。「B.起床時調査」は、起床時の「主観的睡眠」を問うもので、5 つの因子（眠気の因子、睡眠維持の因子、気がかりの因子、統合的睡眠の因子、寝つきの因子）として睡眠感プロフィールが示される。¹⁾

（2）SD法による評価

布団の主観的な評価として、14 項目の対語からなる SD 法による 5 段階評価の用紙を作成した。評価項目は、涼しさ（涼しい - 涼しくない）

あたたかさ（あたたかい - 寒い）べたつき感（さらっとしている - べたつく）肌触り（良い - 悪い）柔らかさ（柔らかい - 硬い）重さ（重い - 軽い）寝心地（良い - 悪い）熟睡感（ある - ない）寝つき（良い - 悪い）寝起き（良い - 悪い）気持ちよさ（気持ちよい - 気持ちよ

くない）嗜好性（好き - 嫌い）安心感（ある - ない）総合評価（総合的に良い - 悪い）である。

2.2 物理量評価方法

綿^{わた}や側生地について、睡眠評価試験で関連があると思われた吸放湿性、通気性、圧縮特性を測定した。

綿^{わた}については、素材による物性値を比較するために、睡眠評価試験で用いた麻（ラミー）とポリエステル^{わた}の他に、羊毛（メリノ種）、絹（真綿）、綿（メキシコ綿）についても測定した。

（1）吸放湿測定方法

恒温恒湿器の中に天秤を置き、約 5g の試料を入れ、低湿環境と高湿環境下の水分率の変化を測定した。低湿度（30%）8 時間、高湿度（80%）10 時間、低湿度（30%）8 時間とし、連続的に重量を測定して水分率（%）を求めた。温度は 25 で一定とした。

（2）通気性測定方法

通気性は、通気性試験機（KES-F8-API カトーテック（株）製）を用いて、側生地^{わた}、及び側生地 2 枚で綿^{わた}を挟んだ場合の通気量（m/s）を測定した。綿^{わた}の測定は、わた専用アタッチメントを使用した。綿^{わた}試料の重さは 5.4g とし、面積あたりの重量が表 1 に示す敷布団試料と同じになるようにした。

（3）圧縮特性測定方法

圧縮特性は、KES ハンディー圧縮試験機（KES-G5 カトーテック（株）製）を用いて、綿^{わた}の圧縮特性 LC、WC（gf・cm/cm²）、RC（%）を測定した。試料 0.1g を直径 1.5cm の円形の枠の中に入れ、面積 2cm² の円形の圧縮子で圧縮することによって求めた。測定条件は速度 0.01cm/sec、最大荷重 50gf/cm²で行った。

3. 結果および考察

3.1 睡眠深度測定結果

図 1 に、睡眠深度経過図の一例を示す。Sam.A、Sam.B とともに、入眠入眠初期に深睡眠が多く出現しており、その後 REM 睡眠と non-REM 睡眠の

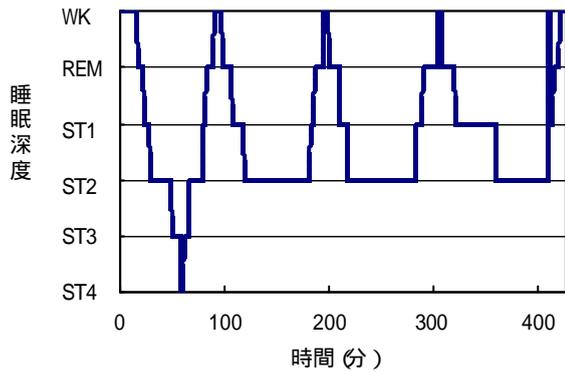


図1 睡眠深度経過図の一例 (Sub.3 Sam.A-1)

サイクルが繰り返される。

図2に睡眠深度割合の平均値を示す。よい眠りの指標として、一般的には深い睡眠であるステージ3、4の割合が多いこと、REM睡眠がある程度存在することで評価される。深睡眠のステージ3、4の平均割合は、Sam.Aは3.5%、Sam.Bは3.6%であり、一般的な睡眠深度の11～20%と比較するとどちらの試料でも浅い睡眠になっていたようである。有意差はなかった。また、REM睡眠について、20～60歳のREM睡眠出現率は22～24%といわれており²⁾、今回の平均値 Sam.A18.0%、Sam.B17.5%は、やや少ない値であった。

睡眠深度からみた睡眠の質について、Sam.AとSam.Bでは有意差はなく、健康な人が使用した場合、この2種類の布団は同程度の睡眠を得ていることが分かった。今回用いた麻布団とポリエステル布団の違いでは睡眠深度に影響を与えるほどの影響は少ないことが示唆された。

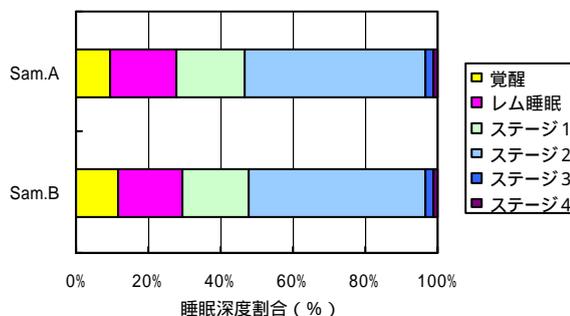


図2 平均睡眠深度割合

3.2 睡眠感評価結果

図3に、OSA睡眠調査の結果を示す。OSA睡眠感プロフィールは、得点が高いほど良い睡眠感が得られたことを意味している。

因子1：ねむ気の因子については、得点が高いほど起床時の眠気が少なく、すっきり目覚められたことになる。因子2：睡眠維持の因子については、得点が高いほど中途覚醒が少なく、よく睡眠が維持されたことを意味する。因子3：気がかりの因子については、得点が高いほど起床時の気分が落ち着いており、気になる心配事やイライラが少ないことを意味する。因子4：統合的睡眠の因子については、得点が高いほど長くぐっすり眠れ、全体としても良い睡眠が得られたことを意味する。因子5：寝付きの因子については、得点が高いほど寝付きがよく、速やかに睡眠状態に入れたことを意味する。

両試料の平均得点を比較すると、Sam.BはSam.Aに比べて、統合的睡眠因子で0.2ポイント低かった以外は、全ての因子で3.1～5.4ポイント高い得点であった。また、各被験者については、1人は統合的睡眠の因子と寝付きの因子でわずかにSam.BよりもSam.Aの方がよい評価となっていたが、その2因子以外は、すべてSam.AよりもSam.Bの方がよい評価を得ていた。しかし、終夜睡眠ポリグラフ検査の結果と同様に、有意差はなかった。

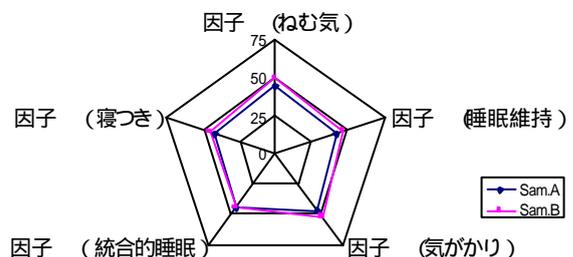


図3 OSA睡眠調査平均得点

3.3 SD法による布団の主観評価結果

図4に、平均値のSDプロフィールを示す。Sam.Bは涼しさやあたたかさの評価、および安心

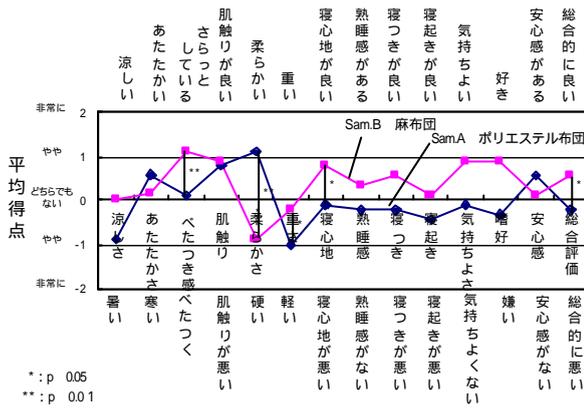


図4 SD法による主観評価

感についての項目でどちらでもないとして評価された以外は、総合評価を始め、肌触りや寝心地のよさなどほぼすべての項目で肯定的に評価されていた。また、それらの項目では Sam.B は Sam.A よりも高い評価を得ており、Sam.B の評価は全体的に良いと言える。特に、評価が高い項目は、べたつき感のなさ（さらっとしている）、肌触り、寝心地、気持ちよさ、嗜好性であった。べたつき感、かたさ、重さ、寝心地、総合評価には有意差があった。

また、同じ重さの布団を使用しているにも関わらず、重さが異なって評価されていたことについて、かたさなどの物性が影響を与えているのではないかと推察される。

3.4 素材による物性値の違いについて

SD 法による主観評価の結果、有意差があったべたつき感とかたさに注目し、べたつき感に関連すると思われる吸放湿性と通気性、かたさに関連すると思われる圧縮特性を測定した。

図5に、綿^{わた}についての吸放湿性測定結果を示す。吸湿性は、羊毛>絹 麻>綿>ポリエステルの順に優れている（高吸湿性）ことが分かった。これは、公定水分率と同じ結果であるが、麻綿はポリエステル綿^{わた}や綿よりも、吸湿性がよいことが確認できた。放湿性については、顕著な差はなかった。

図6に通気性の結果を示す。綿は圧縮程度によ

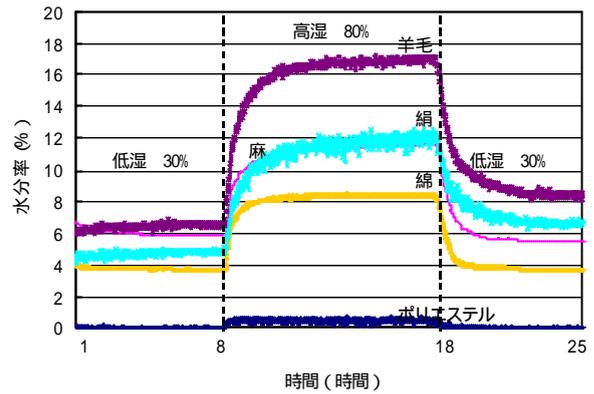


図5 綿^{わた}の吸放湿性

り通気量が変わるが、これは高さ 3cm に圧縮した場合の測定値である。

今回用いた2種の布団は、側生地の通気量が圧倒的に異なっていた。綿^{わた}の場合、ポリエステルと麻の通気量の差が小さくても（17m/sec）、布団の構造で考えた場合（綿を側生地2枚で挟む）は、ポリエステルと麻との差が大きく（約 60m/sec）なったことから、通気性は側生地の影響が大きいことが分かる。今回用いた布団の側生地は、表2に示すように、密度が異なっていたため、密度の高いポリエステルふとんの方が通気性が小さくなったと考えられる。

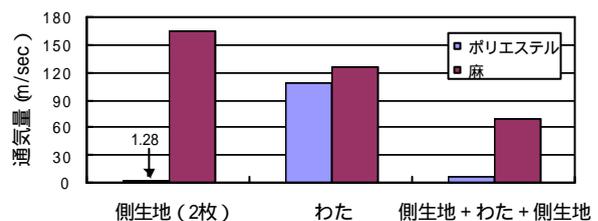


図6 通気性

表2 側生地の密度及び番手

ポリエステルふとんの側生地

密度：たて 54.5 本/cm よこ 28.6 本/cm

番手：たて 45^S よこ 45^S

麻ふとんの側生地

密度：たて 34.4 本/cm よこ 20.1 本/cm

番手：たて 25^S よこ 30^S

側生地を選ぶには、通気性がよいことが求められるが、綿の吹き出しが防止できることが必要であり、相反する要素を満足する条件を考慮しなければならない。

べたつき感に関係すると思われる吸湿性、通気性について、ポリエステル綿よりも麻綿の方が吸湿性がよく、Sam.A よりも Sam.B の布団の方が通気性がよいことが確かめられた。また、綿や側生地だけで布団を評価することは難しく、布団構造での評価が重要であるといえる。

次に、かたさに関する物性値の測定として、綿の圧縮特性の測定結果を表3に示す。

JISL2001 綿ふとんわたの圧縮率の評価では、麻綿とポリエステル綿の違いは明確ではなかったため、圧縮過程のエネルギーが分かるよう、KES圧縮試験機を用いて測定を行った。LC：圧縮の直線性（1に近いほどかたい）は、かたさを表す物性値とされているが、睡眠評価試験でやわらかいと感じているポリエステルの方が麻よりも値が大きく、「かたい」ことになり、主観評価と逆の結果となった。これは、重量を統一したため、比容積の大きいポリエステルの方が圧縮に荷重が必要となったのではないかと推察される。一方、WC：圧縮仕事量（大きいほど圧縮しやすい）は、ポリエステルの方が大きく圧縮されやすいという結果になった。つまり、主観評価でのかたさは圧縮しやすいかどうかで判断されると考えられる。RC：圧縮レジリエンス（100に近いほど回復がよい）は麻もポリエステルもほぼ同じ値を示したことは、JISの綿わた試験方法による圧縮率の測定と同じ結果になったといえる。WCの値に注目すると、麻、ポリエステル、綿、羊毛、絹の5種のわたの中で、麻は最も圧縮しにくく、ポリエステルは最も圧縮しやすいことが確認できた。睡眠評価試験の被験者の意見として、ポリエステルの布団は、やわらかくて気持ちよいという感想がある一方、体が沈んで埋まる感じで暑く感じたという感想もみられ、夏用の布団はある程度のかたさが必

表3 綿の圧縮特性

	LC	WC (gf cm/cm ²)	RC (%)
麻	0.387	7.746	39.53
ポリエステル	0.654	17.504	39.11
綿	0.346	8.730	43.83
羊毛	0.528	15.671	43.70
絹	0.371	10.654	44.75

要であることが分かった。

4. まとめ（寝具の評価についての提案）

麻布団とポリエステル布団を中心に、素材の違いによる布団の快適性について検討した結果、Sam.B（麻布団）と Sam.A（ポリエステル布団）では、生理量に関する有意な差はなかったものの、主観評価では Sam.B（麻布団）の方が夏用布団としてよい評価となった。また、主観評価ではべたつき感やかたさに有意差があり、べたつき感やかたさに関する物性値の評価によって素材の特性が明らかになった。

以上のことから、夏用の布団を評価する上で、べたつき感やかたさを評価することの必要性があると考えられた。また、布団を評価する際は、綿、側生地との関連を検討する必要がある。

また、寝床内気候については、一晩の平均温湿度でみると布団による差がほとんどなかったため、麻布団は涼しいかどうかについての結論は出せなかった。寝床内気候、保温性などの熱移動特性については、測定方法、分析方法の検討を含め、今後の課題としたい。

試料は、滋賀麻工業株式会社様よりご提供いただいた。

文献

- 1)小栗 貢、白川修一郎、阿住一雄：OSA 睡眠調査票の開発、精神医学、27 卷（7 号） p.791-799（1985）
- 2)大熊輝雄：睡眠の臨床、医学書院（1977）

リアクティブプロセッシングによる汎用ポリマーの高機能化（２） - PLA のガスバリア性向上について -

繊維・有機環境材料担当 神澤 岳史

リアクティブプロセッシング（RP）を用いたポリ乳酸（PLA）の改質に関する研究として、エチレン - ビニルアルコール共重合体（EVOH）とのブレンドおよび RP による PLA のガスバリア性向上について検討した。PLA / EVOH 系への無水マレイン酸 / 過酸化剤添加による PLA-g-EVOH の *in situ* 合成を行い、ガスバリア特性が向上することを見出し、そのモルフォロジーについても考察を行った。

1. はじめに

近年、石油枯渇問題に注目が集まる中、「脱石油」への取組の必要性がますます増大している。上記の解決手段として、脱石油原料を用いた材料の開発・リサイクル原料の効果的な利用等の方法が挙げられ、低い環境負荷性と性能および高い生産性を併せもつ新材料の創出が重要となってきた。

リアクティブプロセッシング（RP：反応押出）技術は、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る¹⁾。

また、ポリ乳酸（PLA）は、生分解性を有するだけでなくバイオマス由来原料（非石化原料）を用い、剛性・透明性に優れた材料の一つであることが知られている。一方、既存材料比、耐熱性、耐衝撃性に劣るなどの物性面²⁾、あるいは汎用材料に比べ割高であるという価格面の問題から需要拡大が充分に進んでいないのが現状である。

2. 本研究の狙い

当センターでは、RP を用いた、低コスト性と機能性付与の両立が可能となる樹脂改質技術を「コア技術」にするべく、技術開発を進めている（図 1）。

本研究では、コア技術の向上とこれを用いた機能性材料の創出、特に機能性 PLA の創出をターゲットとした。

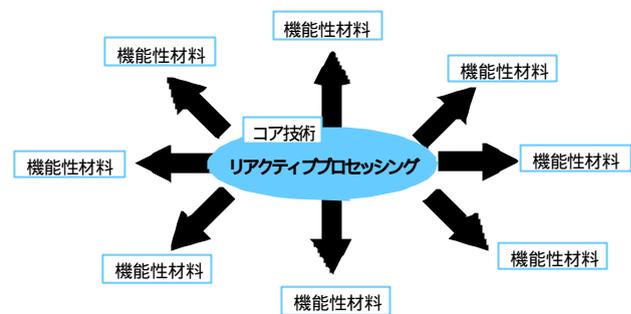


図 1 樹脂改質技術の構築イメージ

昨年度は、PLA の弱点として知られている脆性の改善について検討し、柔軟ポリマー（PEG）とのブレンド、および RP によって PLA-g-PEG が *in situ* 生成すること、得られた PLA-g-PEG は破断伸度が大きくなり、著しい脆性改善効果が見られることを見出した³⁾⁴⁾。

本年度は、付加価値を有する PLA の開発を視野に入れ、エチレン - ビニルアルコール共重合体（EVOH）とのブレンド、および RP によるガスバリア特性の改善を試みた。なお EVOH は、ポリビニルアルコールが有するガスバリア性、耐有機溶剤性と、ポリエチレンが有する熱成形性、耐水性の特徴を併せもつ結晶性ポリマーである⁵⁾。

3. 実験

3.1 使用材料

PLA：“レイシア”H-400（三井化学株製）

EVOH：“エパール”E-105（株）クラレ製）

各々 80 の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥後使用
MAH：無水マレイン酸（シグマ アルドリッチ ジャパン(株)製）
加水分解抑制剤（LA-1）：“カルボジライト” LA-1（日清紡績(株)製）
過酸化物(PO)：ジクミルパーオキシド “パークミル D ”（日本油脂(株)製）

190 半減期が 30 秒程度⁶⁾であり、混練温度における水素引抜きあるいは架橋反応に適すると判断

3.2 EVOH とのブレンド

190 に設定したバッチ式ニーダー（100MR3：(株)東洋精機製作所製）に PLA / EVOH = 80 / 20（重量比）を投入、回転数を 20rpm で 5 分間そのまま混練した後回転数を 50rpm に上げ、MAH および PO を少しずつ添加、さらに 10 分間混練した。MAH / PO 添加量は、Run1：0 / 0、Run2：1 / 0.5、Run3：2 / 0.5phr とした。

3.3 成形

得られたブレンドポリマーを 80 の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥後、190 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）にて熔融プレス後、水冷板に挟み込み冷却した。フィルム厚は概ね 300 μ m であった。

3.4 試料精製および構造解析

3.4.1 試料精製

得られたブレンドポリマーをテトラヒドロフラン（THF）に溶解させた後、可溶部（PLA 部） - 不溶部（EVOH 部）を遠心分離器にて分離し、不溶部を回収した。

3.4.2 構造解析およびモロフォロジー観察

分子量分布測定：

サンプル作成；得られたブレンドポリマーをクロロホルムに溶解させた後、メンブレンフィルター（0.45 μ m：DISMIC-25HP）にてろ過を行い、ろ過溶液（PLA 溶液）を測定に与した。濃度は、PLA10mg / ml となるように調整した。

測定；液体クロマトグラフ測定装置（LaChrom D-7000：日製ハイテクノロジーズ(株)製）、カラムに昭和電工(株)製 GPC K-805L を使い、クロロホルムを移動相、溶出量を 1.0ml / min、測定温度を 40

とした。また、クロマトグラムは標準ポリスチレンで較正した。

赤外線吸収スペクトル測定：フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR-8300：(株)島津製作所製）を用いて 3-4-1.法にて精製した各サンプルの表面を ATR 分析した。

電子顕微鏡観察：走査型電子顕微鏡（S-3000N：(株)日立製作所製）を用いて、3-3.法にて作成した各サンプル断面を撮影した。なお、サンプルはイオン Sputter 装置（E1010 形日立イオン Sputter：株田立サイエンスシステムズ製）を用い、金蒸着前処理した。

酸素透過率測定：混合ガス透過率測定装置（GPM-250：ジーエルサイエンス(株)製）を用い、以下の条件で測定を行った。

測定方法；等圧法、測定温度；23、試料面積；50cm²、キャリアガス；ヘリウムガス、測定ガス；純空気（窒素 / 酸素 = 79 / 21）、測定時間；6 時間毎積算で計 18 時間。

4. 結果及び考察

4.1 構造解析

3-4-1.法で精製したサンプルの赤外線吸収スペクトル測定結果を図 2 に示す。単純ブレンド（Run1）では EVOH 単体同様のスペクトルを示したのに対し、MAH / PO 添加系（Run2 および 3）では、MAH / PO 量の増加に従い PLA 由来のピーク（1710cm⁻¹ 付近）が明らかに増加していた。これは RP により PLA-g-EVOH の *in situ* 合成（式 1）が進行したこと

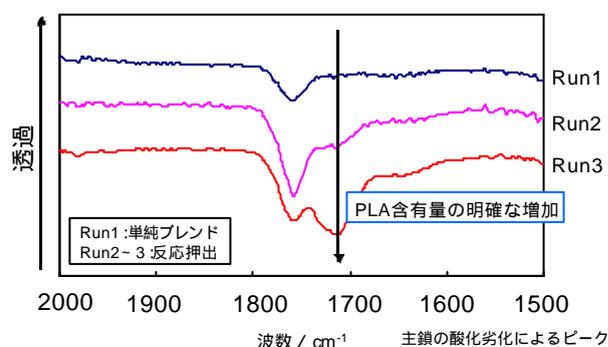


図 2 各サンプルの赤外吸収スペクトル

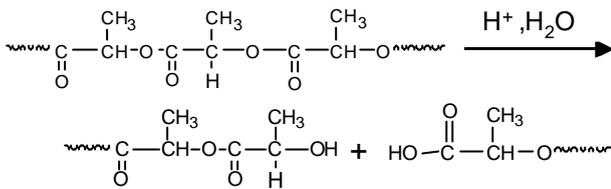
EVOH は、親水性の高いポリビニルアルコールユニットを有しているため、含有水分が PLA 末端基酸を触媒

表 2 PLA 部の分子量測定結果

水準	重量平均分子量 / 万
PLAのみ	16
Run1	11
Run2	6.6
Run3	7.9

ポリスチレン換算

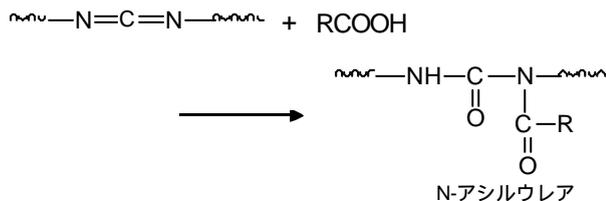
とし、樹脂溶融時にポリエステルである PLA の加水分解を加速すると考察した(式 2)



式 2 PLA の加水分解機構

一般に加水分解は、酸やアルカリ触媒と水の存在下で生じることが知られている。そのため、加水分解を抑制するには、酸あるいはアルカリ触媒の除去、水の除去を行うことが有効である。に関しては、親水性の高い EVOH を利用する関係上完全に除去することが不可能であるため、の対策を講じることとした。

カルボジイミド基は、カルボン酸と非常に高い反応性を示す(式 3)官能基であることが知られている。取扱性、PLA 溶融温度での熱安定性、少量添加(~ 1%程度)での有効性等を考慮し、カルボジイミド基を有する樹脂ペレット(“カルボジイミド基を有する樹脂ペレット”(LA-1)(LA-1)を加水分解抑制剤として用いることとした。LA-1 は、分子内にカルボジイミド基を複数有する樹脂ペレットである。



式 3 カルボン酸とカルボジイミド基との反応

3-2.法と同様に溶融混練を行った。MAH / PO / LA-1 添加量は、Run4 : 2/0.5/1phr とした。

PLA のみおよび Run 3 ~ 4 の GPC 溶出曲線を図

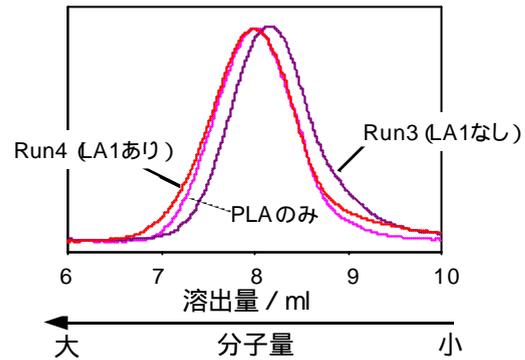


図 5 PLA 部の分子量測定(カルボジイミド添加後)

5 に、重量平均分子量値を表 3 に示す。

表 3 PLA 部の分子量測定結果

水準	重量平均分子量 / 万
PLAのみ	16
Run3	7.9
Run4	14

ポリスチレン換算

LA-1 の添加により、分子量の低下が著しく抑制さ

れ、PLA 単体同等以上の分子量を示すことがわかった。これは、カルボジイミド基と PLA の末端カルボン酸が反応して加水分解を大いに抑制したことを示しており、本手法は親水性ポリマー添加時の分子量低下を抑制する一手段となりうるものである。

続いて、LA-1 添加系の酸素透過率測定を行った。これまで測定した結果も併せ表 4 に示す。

表 4 酸素透過率測定結果(2)

水準	酸素バリア性 (at 300 μm) / cc/m2 day atm
PLAのみ	61
Run1	37
Run2	34
Run3	32
Run4	29

Run1 : 単純ブレンド
Run2 ~ 3 : 反応押出
Run4 : 反応押出+LA1

なお、測定結果は厚み 300μm に換算した後の酸素透過率の値である。Run2 および 3 に比べ Run4 のガス(酸素)バリア性がさらに向上し、結果的に PLA 単体比倍程度となることがわかった。これは、分子量低下が抑制されたことにより、分子の絡み合いが増加したことが要因であると考察している。

表5 各種素材の酸素透過率⁵⁾⁷⁾

シート	酸素バリア性 (at 300 μ m) / cc/m ² day atm	
	無延伸	延伸
ナイロン	4	1
PET	17	6
PP	260	100
LDPE	800	-
HDPE	280	130

表5に各種素材の酸素透過率値を示す。一般にナイロン系樹脂や今回用いた EVOH 系樹脂は酸素バリア性が高く、ついで PET 等の芳香族ポリエステルが高いとされている。逆に PE、PP 等のポリオレフィン系樹脂は酸素透過性が高いとされる。PLA は、上記のいずれにも当てはまらず、性能的に“特徴のない”樹脂であると言われているが、今回の改質で PET 並の酸素バリア性を付与することが可能となった。

本プロセスは比較的簡便にかつ低コストでグラフト共重合体を合成する方法であり、さらに、得られた共重合体は PLA の酸素バリア性能が向上していることがわかった。今後は、さらなる向上あるいは特異的な性能を見出すべく、本系の最適化および応用展開についても検討を進めていく。

5. まとめ

- (1)PLA/EVOH ブレンドへの MAH / PO 添加によるリアクティブプロセッシングを行い、PLA-g-EVOH を *in situ* 生成するとともに、その存在を明確化した。
- (2)得られた PLA-g-EVOH は、ガス(酸素)バリア性が向上し、PLA 単体比約2倍となった。
- (3)モルフォロジー観察結果から、得られた PLA-g-EVOH は明確に分散構造が変化していた。
- (4)親水性ポリマーと酸触媒が起因となる加水分解は、カルボジイミド系樹脂の添加により改善した。

文献

- 1)三木恭輔, 高分子材料における反応性プロセッシング技術の最近の動向(2003) p.1, 住ベテクノリサーチ株.
- 2)松尾充記, 成形加工'05p.672(2005).
- 3)神澤岳史, 滋賀県東北部工業技術センター研究報告書, p.33,(2006).
- 4)神澤岳史, 特願 2006-046268.
- 5)“エパール”カタログ, (株)クラレ.
- 6)有機過酸化物(第10版), 日本油脂株.
- 7)(株)三井化学分析センターホームページ.

cBNコーティングによる超高速・軽切削ドライ加工システム

機械電子・金属材料担当 佐藤眞知夫 所敏夫 大西宏明

神港精機(株) 野間正男

滋賀県立大学 小川圭二 中川平三郎

本研究は、磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP法)によるc-BNコーティングにおいて、成膜時の基板電圧が膜の特性におよぼす影響を調査した。その結果、基板電圧が-50Vから-100Vに変化するとcBN膜のヌープ硬度は増加し、基板電圧が-100Vの成膜条件においてcBN膜のヌープ硬度は4500となった。膜質を調査した結果、cBN膜の組成比N/Bは基板電圧の上昇とともに増加し、また、基板電圧が-100VになるとcBNの存在が状態分析によって推測された。さらに、基板電圧-100VでボールエンドミルにcBN成膜すると良好な切削性能が得られた。

1. はじめに

cBNは、高硬度・耐酸化性など機械的・化学的に優れた特性を有し、切削や研削用工具として活用が進められている。切削工具としてはcBN焼結体で実用化されているが高価であり、チップングしやすいために、その用途範囲は拡大していない。そこでcBN特性を生かしながら工具コスト低減と複雑形状工具への適用を目指して、cBN成膜工具の開発に取り組んでいる。

著者らはこれまでに、磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP法)におけるcBN成膜工具への適用の可能性を示し¹⁾、基板電源周波数を13.56MHzから100kHzへ低下させることにより成膜中の温度上昇を低減させ、工具母材の劣化を抑制することができた²⁾。しかし、cBN膜のヌープ硬度が2000~2500とバルクcBNの4700に比べ、cBN膜は低硬度であった。さらなる工具の長寿命化のためには、cBN膜の高硬度化が課題である。

一般にイオンプレーティング法による成膜において、基板電圧が増加すると膜硬度が増加すると言われており、基板電圧が膜の硬度に及ぼす影響を調査した結果、膜を高硬度化することができ、工具の長寿命化が図れたので報告する。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

cBN膜の成膜基板は、SKH57(鏡面仕上)およびSiウェハ-を用いた。基板へのcBN成膜は、図1に示す磁界励起イオンプレーティング法³⁾にてバイポーラパルスバイアスを印加しながら、ボンバードにより表面を洗浄し、Tiコーティング(20nm)を行い、さらにcBN(1 μ m)をコーティングした。成膜条件として、表1に示すように基板電圧を変化させ、それ以外の条件は同一とした。

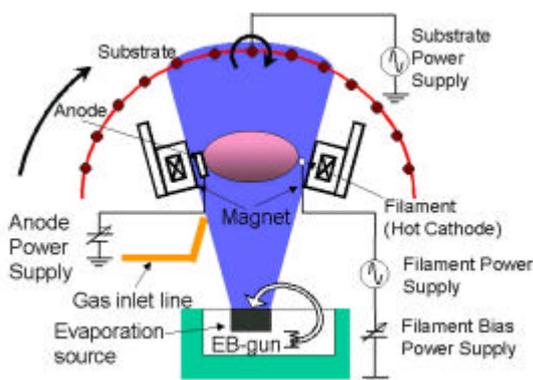


図1 磁界励起イオンプレーティング法

表1 BN成膜条件

EB (mA)	Anode	FB	Substrate bias frequency	Substrate voltage	Inlet gas Ar:N2	Thickness (μ m)
450	50V 30A	24V 18A	100kHz	-50 ~ -100V	60:45	1.0

2.2 cBNの膜質評価方法

膜評価として、SHK57およびSi基板上で成膜されたcBN膜の断面組織をSEM観察した。cBN膜の硬度は、ビッカース硬度よりも押し込み深さが浅いヌーブ硬度を用い、SHK57基板上で成膜されたcBN膜について荷重0.25Nで測定した。cBN膜の組成比N/Bは、あらかじめX線光電子分光法(XPS)により組成比N/Bを測定した試料を標準試料として、波長分散型EPMAでN/Bの積分強度比を求め、図2に示す検量線法で未知試料の組成比N/Bを求めた。cBN膜の状態分析は波長分散型EPMAを用いて行った。

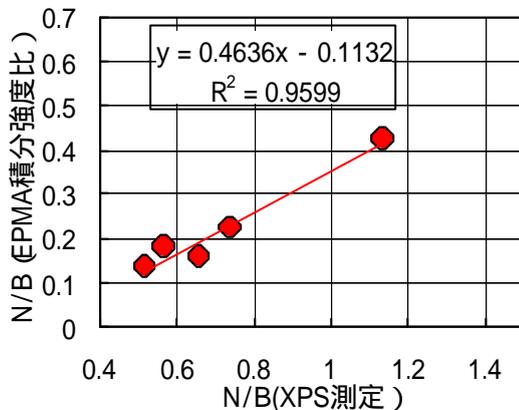


図2 N/Bを算出するための検量線

2.3 cBN成膜工具の切削試験方法

cBN膜の切削評価は、成膜工具として日進工具製 6mmTiAlNコート超硬ボールエンドミルMSB230を用いた。工具へのcBN成膜条件は、膜質評価と同様の条件で行った。切削方法は図3

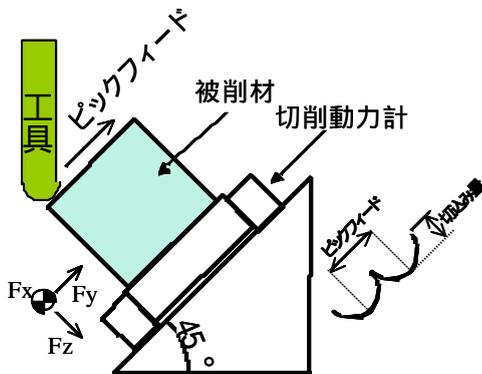


図3 切削方法

に示すように、被削材を45°の傾斜面に設置した切削動力計の上に取り付け、表2に示す切削条件で行った。切削評価は、切削抵抗および逃げ面摩耗幅を測定することで行った。

表2 切削条件

被削材	NAK80 (40HRC)
切削速度	302m/min
送り速度	0.1mm/tooth
切り込み量	0.15mm
ピックフィード	0.6mm
クーラント	ドライエア

3. 実験結果および考察

3.1 基板電圧変化に伴う膜特性

基板電圧を変化させて、SHK57およびSi基板上に成膜された試料の膜断面SEM観察結果を図4および図5に示す。また膜断面1例について成分分析結果を図6に示す。図4～6より基板による違いはなく、約1μmのBN膜が生成されていることがわかった。

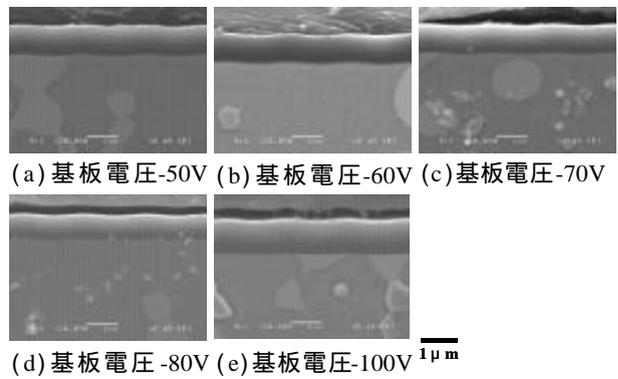


図4 SKH57基板上のBN成膜

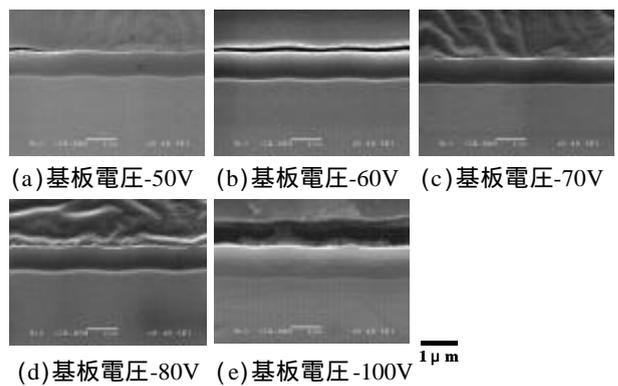


図5 Si基板上のBN成膜

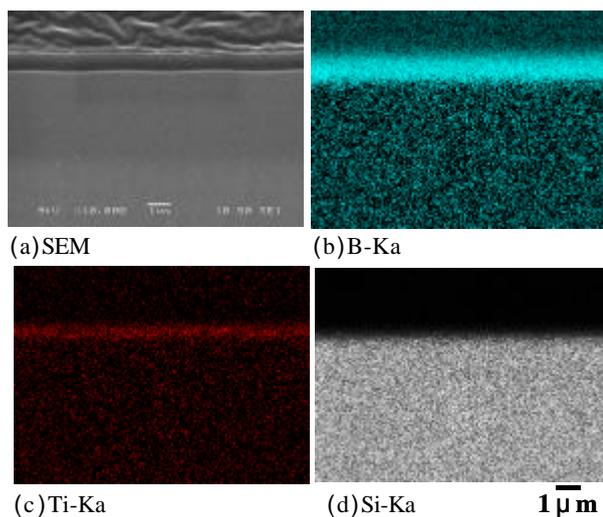


図6 Si基板上的BN膜断面の成分分析

基板電圧を変化させてSKH57基板上にcBN成膜を行い、ヌープ硬度を測定した結果を図7に示す。図7から基板電圧が増加するとヌープ硬度が増加した。基板電圧-100VにおいてcBN膜は4500HKとなり、バルクcBNに匹敵する硬度が得られた。

本成膜においては、基板電圧の増加はアルゴンイオンの衝撃エネルギーの増加によりcBNの生成が促進され膜硬度が増加すると考えられる。そこで、電圧の増加による硬度増加の要因を調べるため、cBN膜について組成比N/B測定および結晶構造の同定を行った。

基板電圧を変化させてSi基板上にcBN成膜を行い、組成比N/Bを測定した結果を図8に示す。基板電圧が増加すると組成比N/Bが増加した。また、組成比N/Bと膜硬度の関係を図9に示す。組成比N/Bが増加すると膜硬度が増加すること

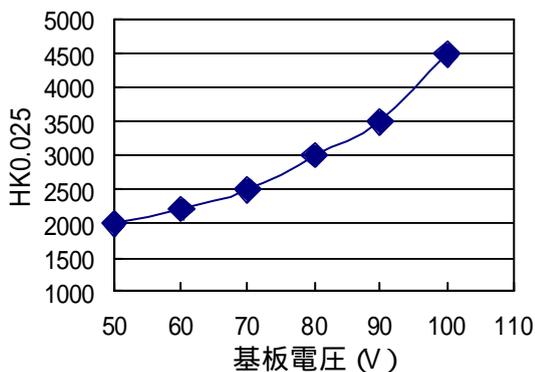


図7 基板電圧が膜硬度におよぼす影響

がわかる。したがって基板電圧の増加により、cBN膜の組成比N/Bが増加したため、膜硬度が増加したものと推定される。

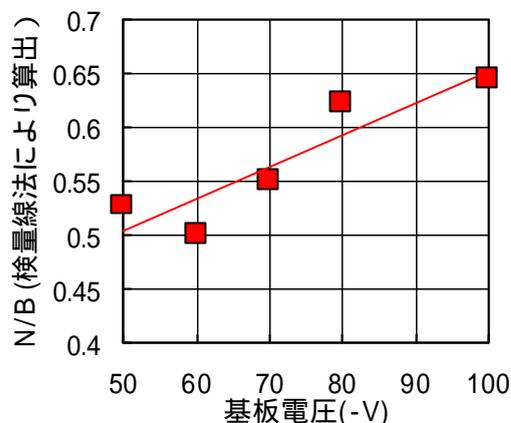


図8 基板電圧が組成比N/Bにおよぼす影響

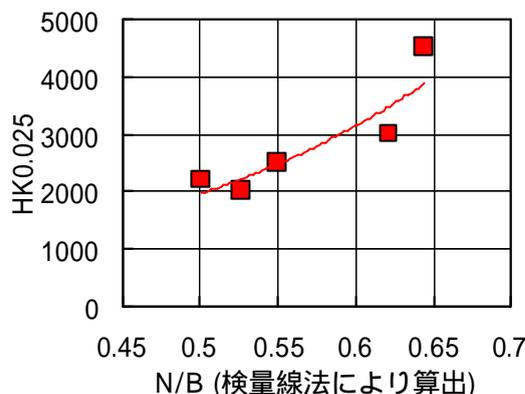


図9 組成比N/Bと膜硬度との関係

基板電圧変化にともなうcBN膜のBとNの結合変化を推定するために、波長分散型EPMAにおいて状態分析を行った。状態分析は結合が異なるとBの特性X線波形形状が変化することを利用

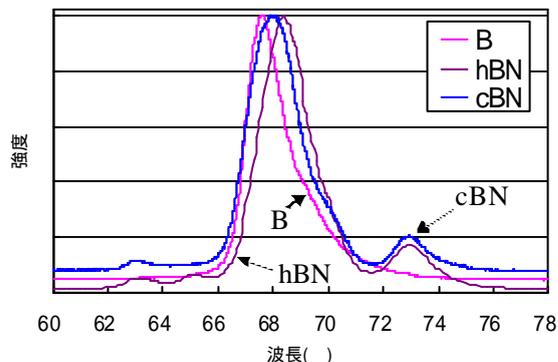


図10 標準試料の状態分析結果

したものである。図10に標準試料(B, hBN, cBN)の波形形状を示し、波形形状の特徴を表3に示す。

表3 標準試料の状態分析の特徴

	メインピーク ()	サテライトピーク ()
cBN	68.0	73.0, 63.0
hBN	68.4	73.0, 65.1, 63.0
B	67.6	- - - - -

基板電圧を変化させてSi基板上にcBN成膜を行い、状態分析を行った。cBN膜の波形全体形状を図11に、68.0 近傍の波形形状を図12に、71~76 および62~66 の波形形状を図13に示す。また、全体の波形形状の特徴を表4に示す。基板電圧-50~-70Vでは波形形状がほぼ同じで、図12に示すようにcBN膜のメインピーク(67.9)は標準試料cBNと標準試料Bのメインピークとの中間であり、若干の未反応のBが存在することが推察される。基板電圧-80Vでは図12に示すようにcBN膜のメインピーク(68.1)が標準試料cBNと標準試料hBNのメインピークとの中間にあり、図13に示すようにhBN固有のサテライトピーク(65.1)が出現しているためcBN膜にはhBNが存在していると推察される。基板電圧-100Vでは図12に示すようにcBN膜のメインピーク(68.0)が標準試料cBNのメインピーク位置にあり、明らかにcBNが存在していると考えら

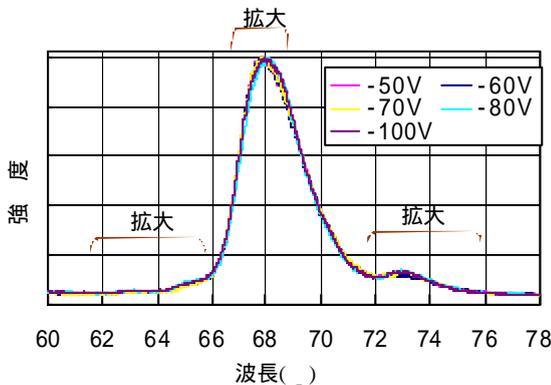


図11 基板電圧変化によるBN膜の状態分析

れる。したがって、基板電圧の増加により、B、hBN、cBNの量が変化し、本成膜条件の中では、基板電圧-100Vの条件が一番多くcBNが生成されているものと推定される。

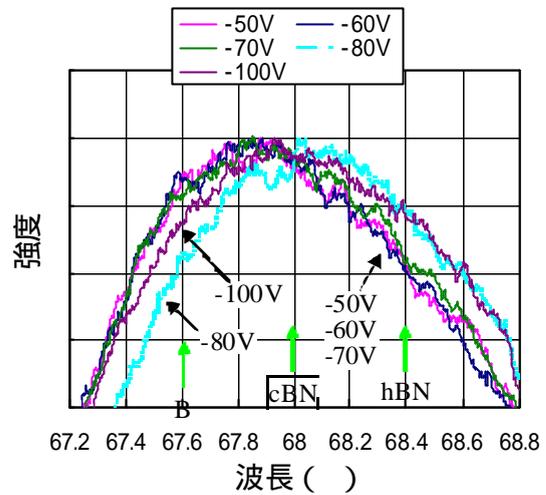


図12 基板電圧変化によるBN膜の状態分析 (波長68 近傍)

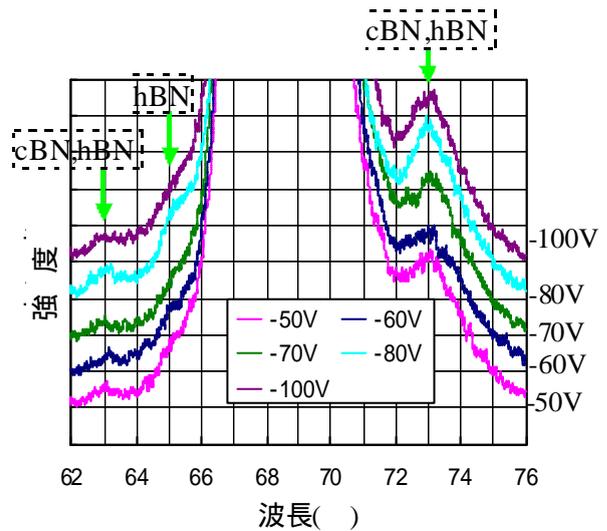


図13 基板電圧変化によるBN膜の状態分析 (波長71~76、62~66)

表4 基板電圧変化によるBN膜の状態分析結果

基板電圧	メインピーク ()	サテライトピーク ()
-50~-70V	67.9	73.0, 63.0
-80V	68.1	73.0, 65.1, 63.0
-100V	68.0	73.0, 63.0

3.2基板電圧-100VcBN成膜工具の切削特性

本成膜条件の中で一番膜硬度が高い基板電圧-100V cBN成膜工具とTiAlN成膜工具との切削特性を比較した結果を図14、15に示す。基板電圧-100VcBN成膜工具は、TiAlN成膜工具よりも切削抵抗が2割程度小さく、逃げ面摩耗幅が6割程度小さくなった。

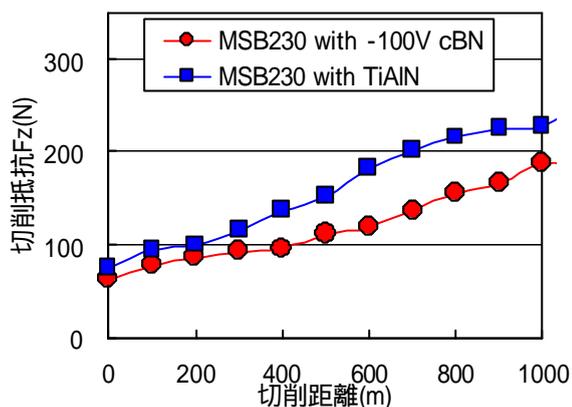


図14 各成膜工具が切削抵抗に及ぼす影響

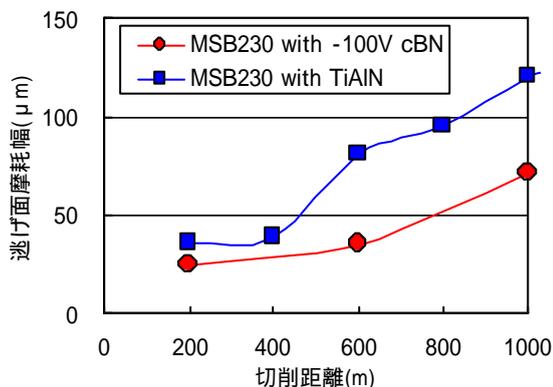


図15 各成膜工具が逃げ面摩耗幅に及ぼす影響

4.まとめ

磁界励起イオンプレーティング法において、基板電圧を-50V~-100Vに変化させたときのBN膜の特性およびBN成膜工具の切削特性について調査した。

- (1)基板電圧が増加するほど、BN膜のヌープ硬度は増加した。
- (2)基板電圧が増加するほど、組成比N/Bは大きくなった。

(3)基板電圧の変化により、Bの特性X線の波長ピーク位置が変化し、本成膜条件の中では、基板電圧-100Vの条件が一番多くcBNが生成されているものと推定される。

(4)cBN膜を高硬度にすることで、cBN成膜工具はTiAlN成膜工具より、切削抵抗および逃げ面摩耗が低減できた。

文献

- 1) 松芳隆之, 中川平三郎, 大塚英夫, 小松原大雅, 野間正男:2004年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2004) 135
- 2) 所敏夫, 大西宏明, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:2006年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2006) 271
- 3) 野間正男, 玉岡克康, 小松永治真空, 6(2004)488

放電プラズマ焼結法による次世代電子材料の開発

- 焼結条件の確立と通信用素子の開発 -

機械電子・金属材料担当 木村 昌彦 井上 栄一

電子通信用材料として用いられるYIGフェライトを放電プラズマ焼結（以下SPSと記す）で作製することを試みた。SPSでは真空中で焼結するため、還元作用が働き、これで得られた焼結体は十分な電気特性を示さない。そこで、SPS焼結体を熱処理することにより電気特性が向上することが分かった。

1. はじめに

短時間で焼結が完了するSPS法は緻密な焼結体が得られることが知られており、従来法の電気炉焼結に比べ、大幅に焼結時間が短縮できる。

ただ、酸化物の焼結の場合、真空中の焼結においては還元作用のため酸素欠損が生じ、電気特性が変化してしまう。

そこで、前年度までの研究をふまえ、SPSのあと2次処理(熱処理)を行うことで磁気特性(電気特性)の向上を試みた。

2. 実験方法

2.1 試験粉体

ターゲットとした材料はイットリウム鉄ガーネットのYIGフェライトで、原料粉体から焼結作製した。

2.2 SPS装置

SPS装置は、パルス状の電流を通電することで、焼成型として用いているグラファイト材にジュール熱を発生させ、この熱で原料粉体を焼結させる装置で、住友石炭鉱業株式会社製（現SPSシンテックス株）Dr.SINTER SPS-1030）を用いた。

2.3 試料形状

試料は成型型にグラファイト材を用い、直径20mmで厚み3～4mmの平板状のものと内径12mm×外形20mmで厚み3～4mmのリング状のものを作製した。

2.4 電子物性の評価

電子材料の新たな焼結条件の確立にあたり、ターゲットとする材料は通信用磁性材料であり、この特性を評価するには磁気特性でもって行うことにした。

磁気特性はリング形試料に励磁コイルおよびサーチコイルを巻線し、磁気特性測定装置（電子磁気工業(株)製BH5300UV）にて評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 最適比重の焼結体

前年度の研究では、比重値は5以下のものしか作製できなかったが、通信素子材料として適用するためには5.25程度のものが必要であることが分かっている。

そこで、焼結条件を9水準設定し、比重からみた焼結条件の最適値を検討してみた。結果を図1に示す。

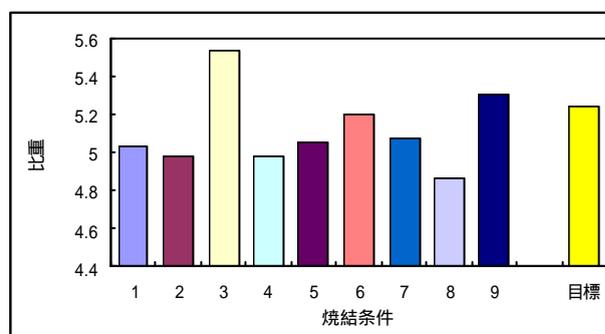


図1 焼結条件と比重の関係

この結果から比重向上に寄与する焼結条件を抽出すると図2となる。これは保持温度と保持

時間が影響大であることを示している。

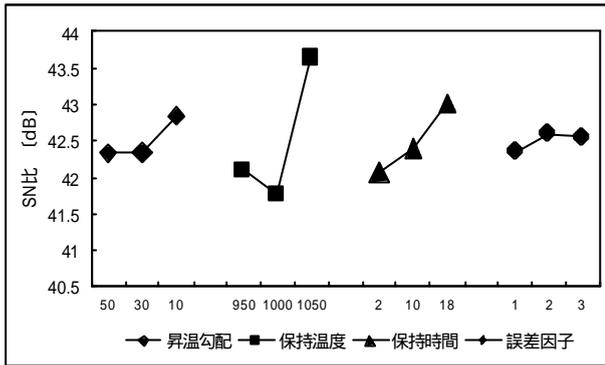


図2 比重向上に寄与する焼結条件

ただ、むやみに高比重を追求すると、焼結時の残留歪みによりクラックが生じることから、リング状試料の作製は困難であることが分かった。

これは、型構造が複雑なため、焼結時に試料内で温度ムラが生じ、これが残留歪みとなり、試料に割れ発生と磁気特性の低下をもたらしている。

また、特性低下の原因として、真空中での焼結による酸素欠損が考えられる。そこで、SPSによる焼結のあとに大気雰囲気中での2次処理の最適化を試みた。

3.2 角形比向上の焼結条件

本材料の磁気特性はB-H特性から残留磁束密度/飽和磁束密度 (Br/Bm) の比 [角形比] をとり、この値の0.8を目標レベルとして比較評価した。角形比が高いほど、可飽和性が優れた磁気特性となる。

試料の角形比と比重の値について2次処理の前後で比較したものが表1である。どちらの値も2次処理後の方が向上しているのが分かる。

角形比で16%ほどの改善ができたが、角形比0.7程度だと共振特性がややブロードとなる。

ただし、試料No. は焼結温度が高く、保持時間も長いため、焼結時の残留歪みによりクラックが発生した。このため、比重は2次処理前から高い値を示しているものの、角形比はクラックによる空隙のため、低い値となっている。

表1 2次処理による特性向上

試料No					
角形比 (Br/Bm)	-	0.59	0.58	0.56	2次処理前
	0.62	0.69	0.64	0.58	2次処理後
比重	4.711	4.774	4.806	5.161	2次処理前
	5.145	5.111	5.155	5.282	2次処理後

(クラック有)

ここでリング試料焼結体を破断し、同一試料内の破面(約4mmx3mm)で、部位の違いによる焼結の様子をSEM観察した。図3は昇温が約100 / min、焼結温度1050、保持10minの条件で、2次処理1300のものである。また、図4は昇温が50 / min、焼結温度950、保持2minの条件で、2次処理1400のものである。観察は破面の外周部、中間部、内周部について行った。

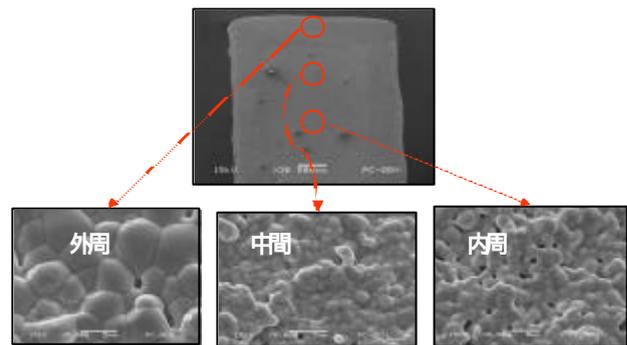


図3 リング状試料の断面SEM像

50 /min昇温勾配 950 2分保持
1400度空気雰囲気炉後処理

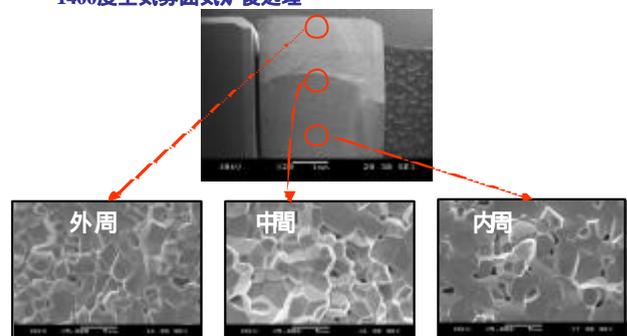


図4 リング状試料の断面SEM像

図3の条件では、外型(ダイス)と内型(パンチおよび中子)の接触面積の違いから、急激な昇温

による加熱の差異が生じたため、試料の外周側と内周側で大きな温度ムラとなったと考えられる。

よって、図4のものより高い温度で、長い時間さらされることになり、外周側と内周側で粒形成に大きな差が生じたと推測でき、この不均一性が特性の悪化の一因になったと思われる。

ただ図4のものでも、全体的に空孔がまだまだ存在し、これが磁気特性を低下させる原因となっていることは明白である。

4. まとめ

- 1) 高密度(5.11 ~ 5.28)で緻密な焼結体が作製可能となった。
- 2) 磁気デバイスとしての性能では、一般市販品の角形比(0.63 ~ 0.72)とほぼ同等の材料性能は得られたが、最先端材料の特性値0.80は到達できなかった。
- 3) 焼結条件が磁気特性におよぼす影響が把握できた。

5. 今後の課題

- 1) 緻密なものになったとはいえ、まだ残留空孔があり、これを減らせれば角形比はさらに0.8に近づけられると考える。
- 2) 焼結時の温度ムラが磁気特性低下の原因になっているため、焼結速度と焼結体形状の関係を把握する必要がある。

文献

- 1) M.N.Rahaman : "Ceramic Processing and Sinter", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., (2003)
- 2) (社) 日本粉体工業技術協会編 : 「粉体混合技術」、日刊工業新聞社、(2001)
- 3) 伊藤光弘 : 「粉体機器・装置の基礎」、工業調査会、(2005)
- 4) 幾原雄一 : 「セラミック材料の物理」、日刊工業新聞社、(1999)
- 5) 上垣外修己外1 : 「セラミックスの物理」、内田老鶴圃、

(2004)

- 6) 内野研二編著訳 : 「セラミストのための電気物性入門」、内田老鶴圃、(2000)
- 7) 日本化学会編 : 「電気物性・磁気物性」、第5版実験化学講座、第7巻、丸善株、(2004)
- 8) 橋本忠志 : 「マイクロ波フェライトとその応用技術」、総合電子出版社、(1997)

アモルファス、ナノ結晶を有した タングステン系合金めっきの開発

鉄 - タングステン合金めっきの熱による特性変化

機械電子・金属材料担当 安田吉伸 所 敏夫

アモルファスやナノ結晶組織を有した合金は、その微細な構造や均一性といった特徴から機械的特性や軟磁性特性、耐食性などに優れた材料が見いだされている。めっき法はアモルファス、ナノ結晶合金を簡単に得ることができる手法であり、ニッケル - リン合金めっき等が実用化されている。

昨年度までは安価な鉄を用いた鉄 - タングステン合金めっきについて研究をおこなってきた結果、めっき条件を検討することで最大HV750を得ることができた。本年度はめっき条件を最適化しさらに熱処理を行なうことで、最大HV1500の硬度を得ることができた。

1.はじめに

アモルファスやナノ結晶組織を有した合金は、その均一性や微細な構造といった特徴から機械的特性や軟磁性特性、耐食性などに優れた材料が見いだされている⁽¹⁾。しかしながらこのような合金を得るためには、多くの場合、液体急冷法など特殊な装置が必要となる。一方めっき法はアモルファス、ナノ結晶合金を簡単に得ることができる手法であり、ニッケル - リン合金めっきなどがハードディスクなどへ応用されている。また、めっき技術の一種である電鍍を用いることで、単なる成膜だけでなく成形技術としても用いることができる。

昨年までの研究では安価な鉄と高硬度が得られるタングステンをめっき法を用いてアモルファス合金化を行ない、約 HV750 の高硬度材料が得られた⁽²⁾。本年度は耐摩耗性材料としてクロムめっきの代替材料への応用を行なうため、さらなる高硬度化目指し熱処理の検討を行なった。

2.実験方法

めっき浴組成は硫酸鉄 7水和物、タングステン酸ナトリウム 2水和物を金属イオン源としクエン酸 3ナトリウム 2水和物、硫酸アンモニウムを錯化剤としピット

防止剤、光沢剤を適量添加したものをを用いた。陽極に白金不溶性陽極、陰極に銅箔を用い、鉄 - タングステン (Fe-W)合金めっきの膜厚が約 15 μm になるようにめっきを行なった。めっき後、濃硝酸を用い銅箔のみを溶解し、Fe-W 合金めっき被膜を取り出した。

Fe-W 合金めっき膜の組成分析では蛍光 X 線分析装置 (日本電子株式会社製 JSX-3202EV) を用い FP 法を用いて測定した。結晶構造解析は X 線回折法装置 (RINT2200V/PC :株式会社リガク) を用い Cu-K α 線、管電圧 40kV、管電流 40mA の条件で測定を行なった。微細構造観察には TEM (日立製作所製 :H-8100) を使用した。

硬さ試験は、めっき膜断面で測定を行えるように樹脂埋めし、断面の鏡面研磨を行なった後マイクロビッカース硬度計 (株式会社アカシ製 HM-137) を用いて測定した。また、めっき膜の機械的特性を調べるためダイナミック超微少硬度計 (島津製作所 DUH-201) を用い荷重 - 押し込み深さ曲線を測定した。

めっき膜の破断面、表面形状の観察には SEM (日本電子 (株) JSM-6380LV) を用いた。

熱処理雰囲気は、低真空雰囲気と 10^{-3}Pa 程度の

高真空雰囲気、2つの雰囲気下で行なった。熱処理温度は200 ~ 900 の温度範囲で100 ごとに行なった。熱処理時間は各温度で1 時間とした。

3. 実験結果

得られためっき膜の W 含有量は約 25at%であった。図1に Fe-W 合金めっきの 180 密着曲げ試験の結果を示す。

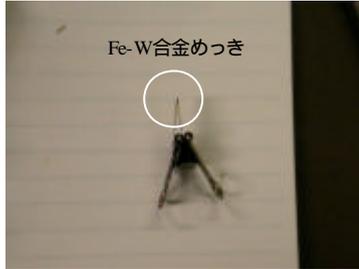


図1 Fe-W合金めっきの 180° 密着曲げ試験結果

今回作製した試料はめっき条件を適正化することで硬度が約 HV850 と高硬度にもかかわらず 180 密着曲げを行っても破断に至らない試料が得られた。図2に SEM による曲げ変形部の拡大図を示す。めっき膜は変形部に多数のすべり線が発生していた。

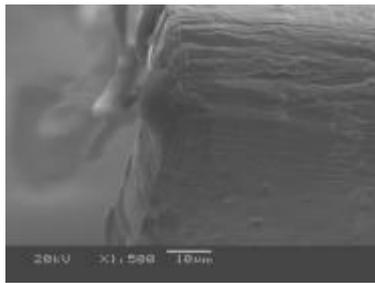


図2 密着曲げ試験後の SEM 拡大写真

図3に X 線回折パターンを示す。このめっき膜はブロードなピークを有しておりアモルファスであることが考えられる。

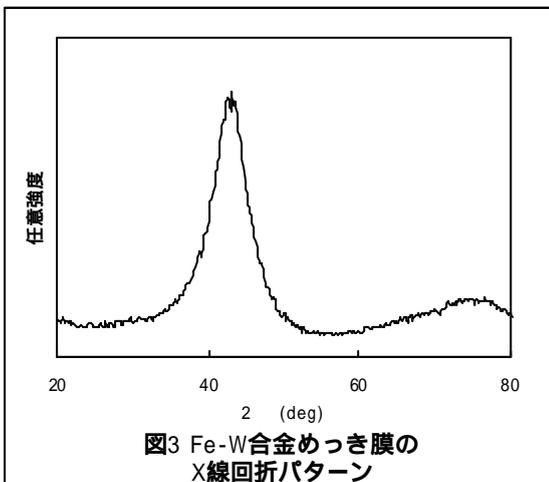


図3 Fe-W合金めっき膜の X線回折パターン

図4に TEM による観察結果を示す。電子線回折

ではハローパターンがいくつか観察され、短範囲規則性があることが考えられるが、結晶材料のように回折パターンは見られなかった。明視野像においても格子像は見られず、アモルファスであることが確認できた。

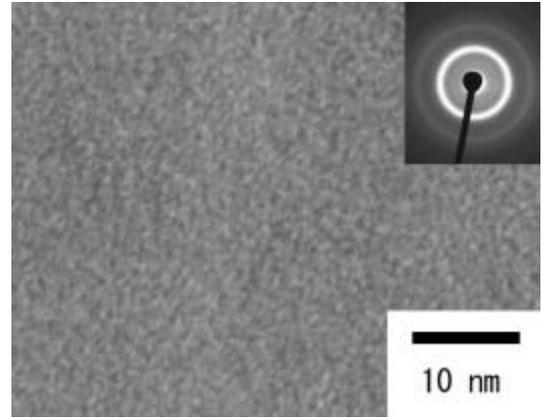


図4 Fe-W合金めっきのTEM明視野像

図5に Fe-W 合金めっきの荷重 - 押し込み深さ曲線図を示す。電鍍用スルファミン酸ニッケルめっき膜、銅板についても比較のために測定を行なった。

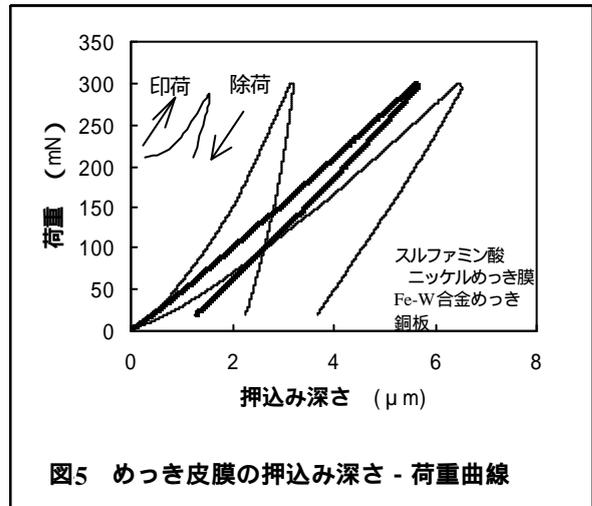


図5 めっき皮膜の押し込み深さ - 荷重曲線

Fe-W 合金めっきが約 HV850、スルファミン酸ニッケルめっき膜は約 HV200、銅板は約 HV 80である。最大荷重時の押し込み深さは弾性変形と塑性変形をあわせたものであり、除荷後の押し込み深さは弾性変形を表す⁽³⁾。Fe-W 合金めっきの最大荷重における押し込み深さはニッケル膜より大きく、また除荷後の押し込み深さが3種の中で最も小さかった。また、ヤング率と関係のある除荷過程での傾きは銅板より緩やかであった。これは、Fe-W合金めっき膜が高硬度にあるにもかかわらずヤング率が低い材料で

あることを示している。アモルファス状態が安定な金属ガラスでは結晶性金属材料に比べ同じ強度でもヤング率が1/3と低ヤング率であるという高強度、低ヤング率性の報告⁽⁴⁾もありFe-W合金めっきにおいても同様の特性を有することが期待できる。

図6に熱処理による硬度の変化を示す。200以上の熱処理を行なうことで硬化し、900では最大HV1500となった。

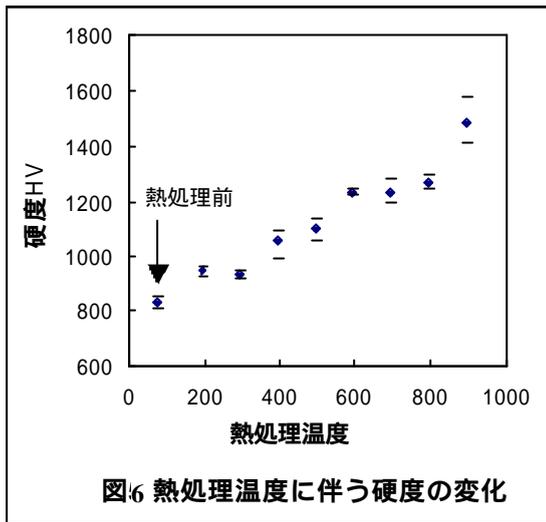


図7に熱処理による試験片の変化を示す。低真空条件下では300では若干の変色が見られ、400以上では全面が変色していた。

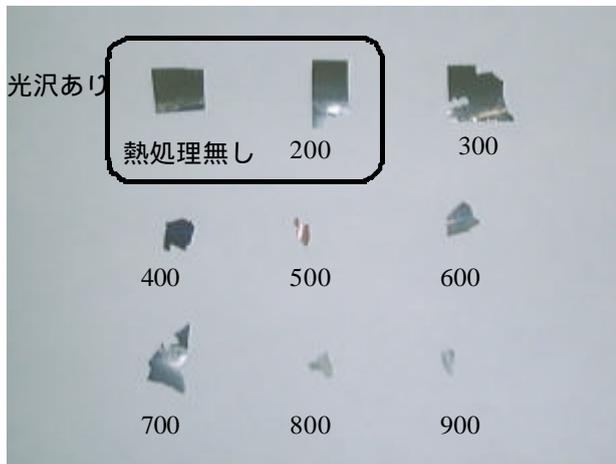


図7 熱処理による試験片の変化

図8に熱処理温度400の試料の表面部分をTEM観察した結果を示す。最表面はFe₃O₄が形成しており、内部にFeの欠乏層の発生が見られた。以上の事から変色は高温酸化によるものであることが解った。この変色は高真空雰囲気とすることで600

まで発生を抑えることができた。

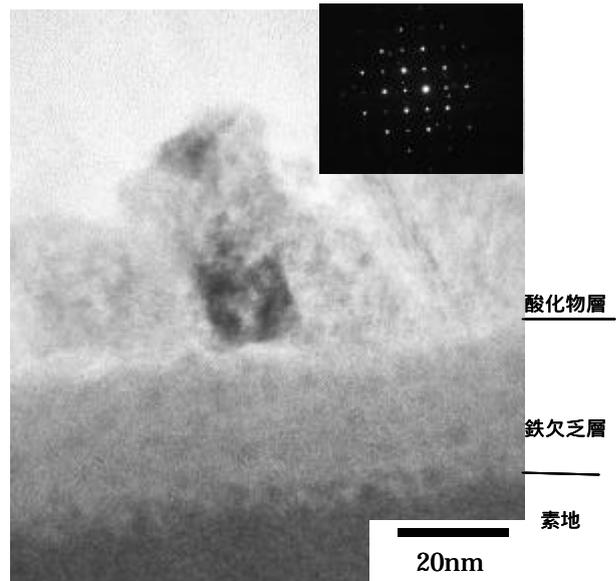


図8 熱処理温度400における表面部分のTEM明視野像 (電子線回折は酸化物層)

熱処理温度300以上の試料では曲げ変形が困難になり、400以上では著しく脆化した。この脆化は低真空雰囲気、高真空雰囲気いずれの場合にも発生した。このことから、酸化による脆化以外の要因も考えられる。

図9に熱処理前、低真空雰囲気下で熱処理温度300、600、800で作製した試料の破断面のSEM像を示す。熱処理前の試料は全面に韌性

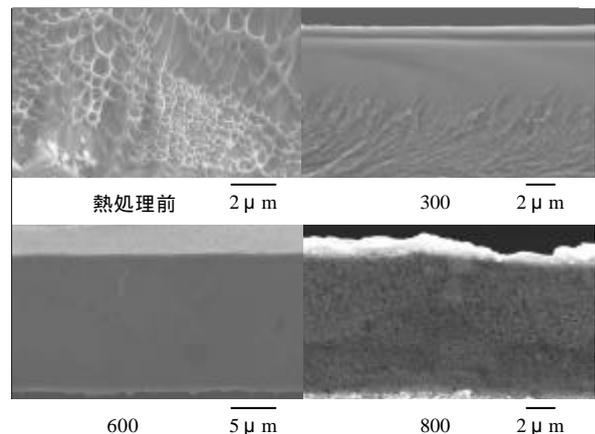


図9 熱処理による破断面の変化

のあるアモルファスで見られるベイン(葉脈)模様が

見られた⁶⁾。ところが靱性が低下した 300 °C では部分的にベイン模様がみられるが凹凸のない破面も観察された。また 600 °C では全面凹凸のない破面であった。このような凹凸のない破面は組織が均一で脆い材料において見られる破面である。800 °C では破面上に粒子が観察された。これはアモルファス中に析出物が発生したためだと考えられる。

図10に低真空条件下で熱処理を行なった試料の X 線回折パターンの変化を示す。400 °C 以上では酸化によると考えられる弱いピークが発生があった。600 °C では aFe が、700 °C 以上では Fe-W 系の金属間化合物である Fe₂W のピークが見られた。図11に高真空条件下で熱処理を行なった試料の X 線回折パターンの変化を示す。700 °C 以上で熱処理を行なったものでは、Fe₂W と a 鉄のピークが見られたが、それ以下の温度ではピークは確認されなかった。

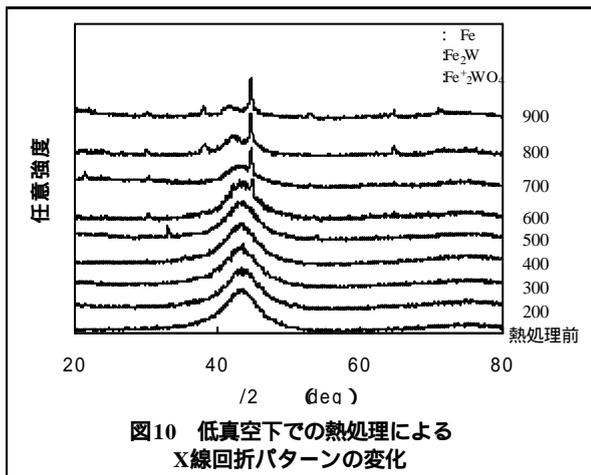


図10 低真空下での熱処理による X線回折パターンの変化

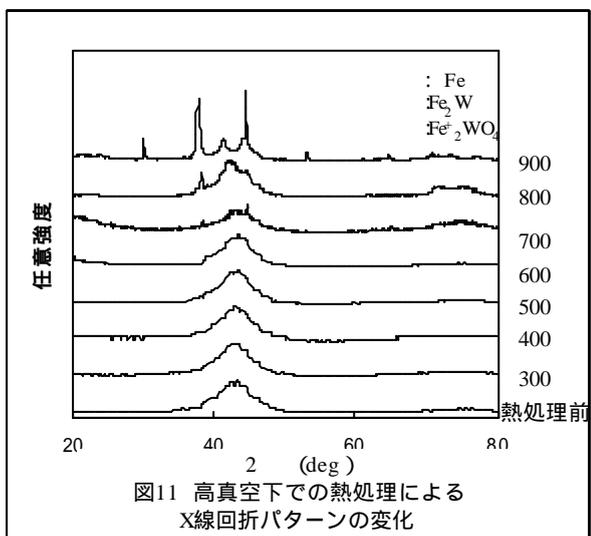


図11 高真空下での熱処理による X線回折パターンの変化

Fe-W 2 元系において、W 濃度が 25at% では状態図⁷⁾より Fe と W の固溶体である aFe と金属間化合物である Fe₂W の 2 相共存状態が安定である。Fe-W 合金めっき膜での熱処理による Fe と Fe₂W の発生は非平衡相から安定状態相への変態である。

図 12 に 2θ が 50° ~ 150° での X 線回折パターンを示す。熱処理により 2θ が 85° ~ 110° のパターンにおいて変化が見られた。特に 400 °C から 700 °C では温度の上昇とともに徐々にシャープになる変化が見られた。800 °C 以上では回折ピークが見られた。以上のことから Fe-W 合金めっき膜の熱処理による硬化や脆化は微細構造の変化によるものであり、その結果 X 線回折により高角度側のピークに変化が起こったと考えられる。

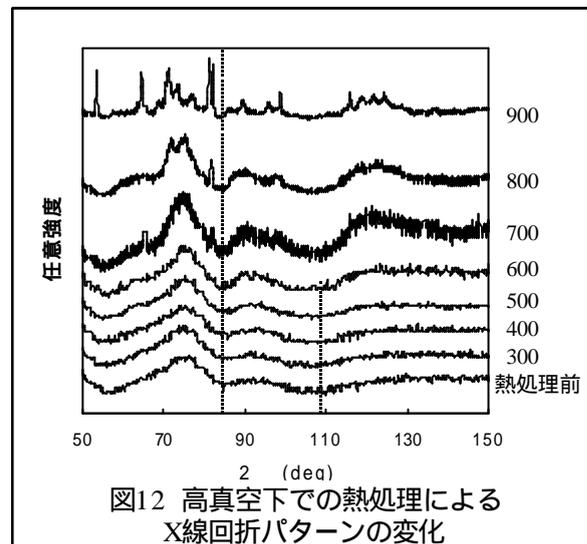


図12 高真空下での熱処理による X線回折パターンの変化

アモルファス合金は原子レベルでは完全にランダムではなく 3 角プリズムや準結晶クラスターと言われるような微細構造を有している⁸⁾。このような微細構造がアモルファス状態の安定性や機械的特性に寄与していると考えられている。アモルファス合金は熱処理により容易に原子の充填密度が上昇するアモルファス構造の緩和が起こり脆化するという報告⁹⁾があり、Fe-W 合金にも同様の現象が現れたものと思われる。

状態図より aFe は約 2at% 程度しか W を固溶することができず、25at% では大部分が Fe₂W となることで安定化する。金属間化合物は高強度、高硬度でありながら低靱性というセラミックス的な性質を

有している。700 以上の結晶化がおこっても韌性が改善しなかったのは金属間化合物が生成したためと思われる。

以上のことから、Fe-W 合金めっきに熱処理を行なう場合、目的に沿った熱処理が必要であることが解った。MEMS 等のマイクロ構造体やバネ材へ応用する場合は、耐摩耗性より強度、韌性が重要であり、加熱は 200 以下であることが必要である。また耐摩耗性材料へ応用する場合は韌性より硬度が重要となるため、より高温で熱処理を行なえば行なえば良いと考えられる。

4. まとめ

1)めっき条件を適正化することで硬度 HV850 と高硬度であるにも関わらず 180° 密着曲げを行なっても破断に至らない高韌性な Fe-W 合金めっき被膜が得られた。

2)高韌性な Fe-W 合金めっき被膜の構造はアモルファス構造であった。

3)熱処理を行なうことでより高硬度化することができ、熱処理温度 900 では HV1500 となった。しかしながら、300 以上の熱処理温度では脆化が発生した。このため、使用特性に応じた熱処理を行なう必要がある。

謝辞

本研究を実施するにあたりご指導頂きました、滋賀県立大学の菊池潮美教授に深く感謝申し上げます。

本研究は日本自転車振興会競輪補助物件であるめっき評価測定装置(平成 16 年度)、分析機能付き電子顕微鏡(平成 17 年度)、熱処理システム(平成 18 年度)を用いて行なった。

文献

- (1)日本金属学会編 材料の構造と物性
- (2)安田 代替 Cr めっきを目指した W 系合金めっきの開発, 滋賀県東北部工業技術センター 平成 17 年度研究報

告書 (2006)

(3)長井寿 超鉄鋼 (p158-159)日刊工業新聞

(4)藤田和孝 金属 Vol.75 (2005) No1 34-40

(5)加藤秀美、井上明久 :金属 vol.75 (2005) No.2 107-11

2

(6)実用二元合金状態図集 金属臨時増刊号 92/10
177 (株)アグネ

(7)松原栄一郎 :金属 Vol.75 (2005) No1 23-27

(8)横山嘉彦 山崎徹 岡井大祐 :NEDO 平成16年度研究助成事業成果報告会 C17 Zr-Al-TM(TM 遷移金属)系アモルファス合金の冷間延性改善

水熱合成による機能性無機材料の研究開発 (3)

機械電子・金属材料担当 阿部弘幸

有機チタンを加水分解することにより生成する酸化チタンの諸特性を比較測定した。機能性無機材料の中で酸化チタンを取り上げ、光特性や熱的性質を検討した。

1. はじめに

近年、環境浄化や防汚効果や抗菌作用を目的とした光触媒（主に酸化チタン）の利用技術が普及してきている。本研究では、酸化チタンなどの無機物質を、水熱処理または合成することにより新しい機能性を無機材料を開発することを目的とする。

2. 試料調整

2.1 加水分解による酸化チタンの生成

現在、多数の有機チタン化合物が市販されているが、ここでは、右表のチタンペロキソクエン酸アンモニウム（TPA）とチタンテトライソプロキド（TTI）を使い、TPAはマイクロウェーブ分解装置（以下MW装置）で高压高温下で処理し、TTIは常圧で水を加え加水分解して、酸化チタン微粒子を得た。

2.2 酸化チタンの水熱処理

市販のアナターゼ型酸化チタン粉末にアンモニア、Nb等をそれぞれ含んだ液を加え、MW装置で水熱処理（220 × 30分）し、洗浄濾過して処理粉末を得た。

化合物名	チタンペロキソクエン酸アンモニウム (TPA)	チタンテトライソプロキド (TTI)
化学式	$(\text{NH}_4)_4 \text{Ti}_2 (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 (\text{O}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti} (\text{OCH} (\text{CH}_3)_2)_4$
処理法	水熱分解 (MW210)	常温で水添加攪拌
生成物	薄白黄色粉末	白色粉末
残留炭素	1.98%	0.08%
X線回折測定	アナターゼ型酸化チタンの結晶パターン	結晶ピーク現れず
拡散反射率	未測定	アナターゼ型パターン
AFM測定	未測定	粒子径20nm?

表1. TPAとTTIの比較

3. 測定結果

3.1 X線回折測定（左記 2-(1)の試料）各試料をX線回折装置(リガク RINT2200V/PC)で測定した。TPAからの生成粉末は、アナターゼ型酸化チタンの回折パターンを示したが、TTIからの生成粉末は、回折パターンを示さなかった。

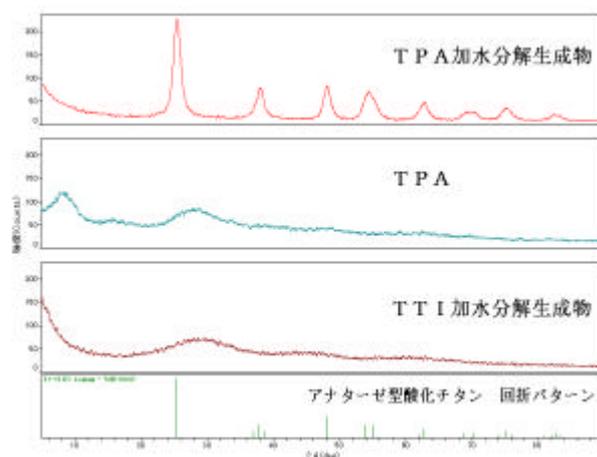


図1. 加水分解生成物のX線回折測定

これは、TTI生成物がナノ粒子またはアモルファスによるものと思われる。

原子間力顕微鏡では、約15 ~ 20 nmのナノ粒子が確認された。

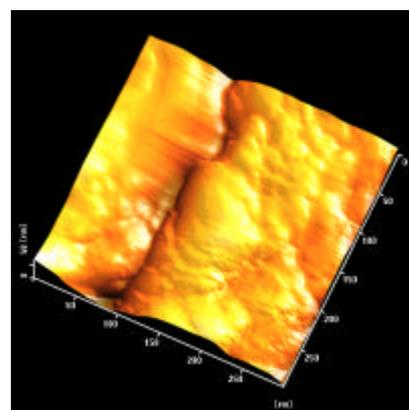


写真1. TTI生成物のAFM像

3.2 拡散反射率の測定（左記 2-(2)の試料）

市販のアナターゼ型酸化チタン粉末を水熱処理した試料の拡散反射率（島津 自記分光光度計 UV-3150、積分球使用）を測定した。

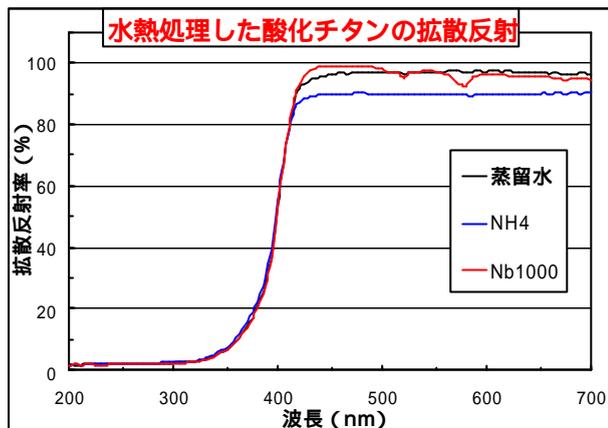


図2．水熱処理した酸化チタンのX線回折結果
基本的にどれも同じような、アナターゼ型特有の400nm以下の紫外線吸収を示した。

文献

- (1) 清野学「酸化チタン～物性と応用技術」技報堂出版
- (2) 埜田博史「光触媒の本」日刊工業新聞社
- (3) 藤嶋昭他「光触媒のしくみ」日本実業出版社
- (4) 橋本和仁他「光触媒」NTS
- (5) 安保重一「高機能な酸化チタン光触媒」NTS

接合技術に関する研究

放電プラズマ焼結法によるAl合金とステンレス鋼との接合

機械電子・金属材料担当 所敏夫

本研究は、アルミニウム合金(A2104)とステンレス鋼(SUS316L、SUS430)との板材を放電プラズマ焼結機を用いて接合を行い、接合材の特性を調査した。その結果、アルミニウム合金とステンレス鋼との接合は難しく、接合強度は低かった。また、ステンレス鋼としてSUS316Lの方がSUS430に比べアルミニウムとの接合がされやすかった。

1. はじめに

産業・家電等の機械部品は製品を組み立てる場合、部品同士の接合を行っている。

接合のひとつに化学的(冶金的)に接合するろう付けおよび拡散接合がある。この方法は比較的強固な接合強度が得られるが、接合不良等の問題も生じる。これらの接合は経験的に行われている場合が多く、既存技術の検証および接合条件の最適化の研究が必要である。

そこで、本研究では強固な酸化皮膜が存在するAl合金とステンレス鋼との接合を放電プラズマ焼結機を用い、特性を調査する。

2. 実験方法

接合する元材は、アルミニウム合金(A2104)とオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L)およびフェライト系ステンレス(SUS430)の板材である。

A2104とSUS316L(以下、A2104/SUS316L)、

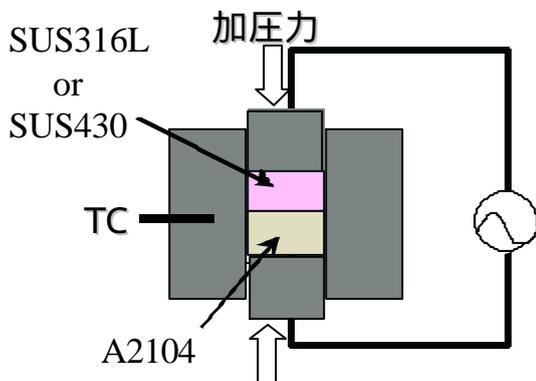


図1 放電プラズマ焼結機による接合概要

A2104とSUS430(以下、A2104/SUS430)との接合は、元材を30-t5mmに加工して図1に示すように黒鉛型に挿入し、放電プラズマ焼結機¹⁾を用い真空中(10⁻⁶Paオーダ)で接合した。接合条件は表1に示すように型温度および保持時間を変化させた。

表1 接合条件

	昇温時間 (min)	型温度 (K)	保持時間 (min)	加圧力 (MPa)
1	11	723	5	49
2		773		
3		798		
4		798	60	

3. 実験結果

組織観察等を評価するために接合材をワイヤー放電加工機で切断を行ったが、切断後に剥離したものがあつた。表2に切断後の接合材の状況を定性的に示す。全体的にワイヤー放電切断により剥離したものが多くなったが、概ね、接合温度が高く長時間保持の方が接合は良好であり、A2104/SUS316Lの方がA2104/SUS430より接合状態が良好であつた。この接合材質による接合状況の差は、接合元材間の熱膨張係数の差に起因していると考えられ、熱膨張係数の差が大きいほど接合界面近傍の応力が大きくなり接合されにくいと考えられる。本実験に用いた元材の熱膨張係数を表3^{2,3)}に示す。熱膨張係数の差がA2104/SUS316LよりA2104/SUS430が大き

く、A2104/SUS430はA2104/SUS316Lより接合されにくくなったものと考えられる。

本実験で接合が比較的可能であった

表2 接合状況のマクロ評価

		A2104/SUS316L	A2104/SUS430
1	723K-5min	×	×
2	773K-5min		×
3	793K-5min		
4	793K-60min		×

×：接合後剥離または試験片作製中に剥離
 ○：一部の試験片が剥離
 △：すべての試験片作製後においても接合

表3 接合元材の特性

	熱膨張係数線 (~ 100)	引張強さ (MPa)
A2014	$22.5 \times 10^{-6}/$	185 ₁
SUS316L	$16.0 \times 10^{-6}/$	480 ₂
SUS430	$10.5 \times 10^{-6}/$	450 ₃

1:A2014-O、 2 固溶化、 3 焼きならし

A2104/SUS316Lについて接合界面を観察した。結果を図2に示す。保持時間5minにおいては、接合温度が773Kで図2(a)に示すように接合がなされていなく、793Kでは図2(b)に示すように接合界面に隙間がなく接合されていた。保持時間を長く60minにすれば図2(c)に示すように793Kで接合界面に反応層が生成され接合されていた。図2(c)の反応層を元素分析した結果を図3に示す。Fe、Alが反応層全体に検出され、Cuが反応

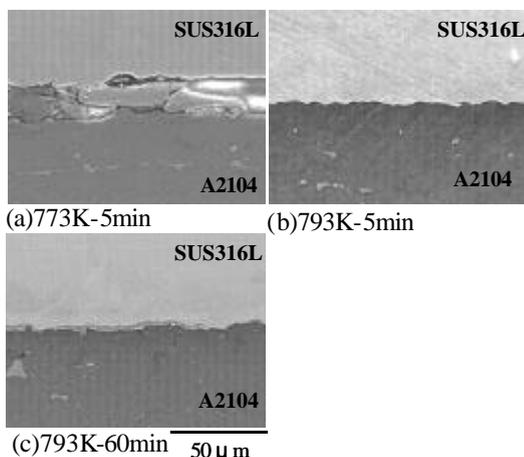


図2 A2104/SUS316L接合材の組織観察

層の一部に検出され、反応層はFe-Al系とFe-Al-Cu系の2層存在すると考えられる。したがって、高温・長時間接合により、接合がなされるものと考えられる。

接合の度合いを定量的に評価するため、A2104/SUS316Lについて剪断試験⁴⁾を行い接合強度を評価した。A2104/SUS316L 793K-60minの条件で接合強度が18MPa程度であり、表3に示す元材の強度^{2,3)}に比べ非常に低くなった。

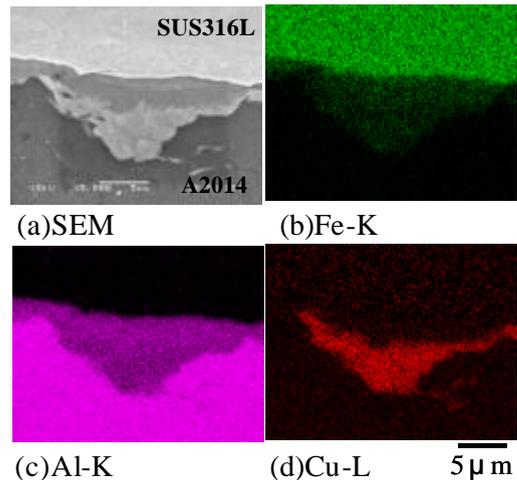


図3 A2104/SUS316L材(793K-60min)の元素分析

3. まとめ

Al合金(A2104)とステンレス鋼(SUS316L、SUS430)との板材を放電プラズマ焼結機を用いて接合を行った。

- (1) Al合金とステンレス鋼との接合は難しく、接合強度は低かった。
- (2) A2104/SUS316LとA2104/SUS430を比較するとA2104/SUS316Lの方が接合されやすかった。

文献

- 1) 梶田正雄：粉体工学会誌,30(1993)26
- 2) 軽金属学会「アルミニウムの組織と性質」,1991
- 3) ステンレス協会「ステンレス鋼便覧第3版」,1997
- 4) 所敏夫平成10年度東北部工技センター研究報告

本研究内容は、平成18年度龍谷大学学外実習で実施した内容である。実習された北沢真実様にお礼申し上げます

Co-extrusionによる異種材料の接合

後方押出法によるA1070/AZ31およびAZ91/AZ31の接合

機械電子・金属材料担当 所敏夫

本研究は、内側に円柱状の展伸用マグネシウム合金であるAZ31、その外側に円筒状の純アルミニウムであるA1070あるいは鋳物用マグネシウム合金であるAZ91を623Kの温度において後方押出法により接合し、接合状況および機械的特性を調査した。A1070/AZ31後方押出材は、組織観察から押出比が増加するにしたがい接合界面に隙間がなくなり接合されており、圧縮強度が増加した。AZ91/AZ31後方押出材は、押出比30.3で接合界面に隙間がなく接合された。同一条件で後方押出されたAZ91/AZ31材とA1070/AZ31材を比べると、AZ91/AZ31材はA1070/AZ31材より圧縮強度が2倍程度増加し、ひずみは2/3となった。

1. はじめに

マグネシウムは、実用金属の中で最も軽量であり、比強度、比剛性が鋼やアルミニウムより優れている。また、マグネシウムの用途は、アルミニウムをベースとした合金種への添加が約2分の1を占めており、マグネシウムベースの用途は少ない。最近では、軽量化を狙った構造材として、自動車用ではホイール、ステアリングカラム、シートフレーム、携帯用として、ノート型パソコンの筐体、カメラ、携帯電話などの用途が増加している。

展伸用マグネシウム合金として普及しているAZ31は、適度な強度と高い伸びがあり押出材や圧延材として活用されているが、耐食性が劣る。耐食性を向上するためには、内部をAZ31とし、その外側に他の耐食性がある材料を接合により複合化することがひとつの対応策と考えられる。

また、マグネシウム合金の材料表面は酸化皮膜に覆われており、接合することが困難であると予想される。

そこで、本研究では、AZ31と純アルミニウムであるA1070、AZ31と鋳物用マグネシウム合金であるAZ91とを塑性加工を伴い活性化した表面同士の接合ができると考えられる後方押出法を活用して接合の試みを行い、接合の状況および

機械的特性を評価した。

2. 実験方法

後方押出に用いた材料の化学組成を表1に示す。押出材の外側となるA1070およびAZ91はod40mm-id16-t45mm、内側となるAZ31は16mm-t45mmに加工し押出供試材とした。(これ以降、外側:A1070内側:AZ31をA1070/AZ31、外側:AZ91内側:AZ31をAZ91/AZ31と略す) 図1に示すように押出供試材をコンテナ(44mm-t50)に挿入し、島津製作所製万能試験機REH-200を用い後方押出を行った。後方押出条件は、押出型温度を623K、押出ラム速度12.5mm/minとし、ダイス径を変えることにより押出比を6~30にして行った。

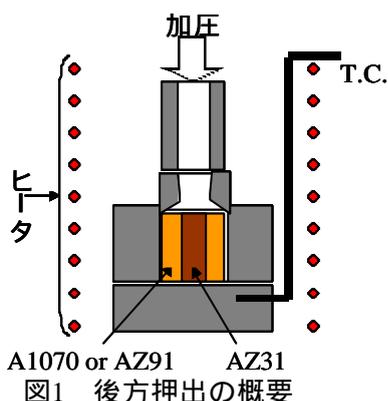
押出材の評価として、光学顕微鏡を用いて接合界面の組織評価を行った。また、機械的特性評価として、押出材を直径/高さ=1を切断して、圧縮試験を室温および523Kで島津製作所製オートグラフAG-G(max:250kN)を用いて行った。

表1 押出材の化学組成 (%)

A1070	Al:99.70以上 以上			
	Al	Zn	Mn	Mg
AZ31	2.5-3.5	0.6-1.4	0.20-1.0	残
AZ91	8.3-9.7	0.35-1.0	0.15-0.50	残

表2 後方押出条件

	押出材		ダイ径 (mm)	押出比	型温度 (K)	私速度 (mm/min)	押出荷重 (kN)
	外側	内側					
1	A1070	AZ31	18	6.0	623	12.5	150
2	A1070		11.5	14.6			330
3	A1070		8	30.3			350
4	AZ91		8	30.3			540



3. 実験結果および考察

3.1 後方押出材の外観

図2に後方押出により作製された試料の外観および断面のマクロ観察結果を示す。図2より外側材のA1070あるいはAZ91が内側材のAZ31を包み込んで成形されていることがわかる。



(a) A1070/AZ31押出比6.0 (b) A1070/AZ31押出比14.6



(c) A1070/AZ31押出比30.3 (d) AZ91/AZ31押出比30.3
図2 後方押出材の外観およびマクロ観察

3.2 接合界面の観察

図3に後方押出材の接合界面状況を示す。A1070/AZ31の後方押出材の接合状況は、押出比が6の場合は図3(a)に示すように接合部に隙間があり接合されていないことがわかった。押出比が14.6、30.3の場合は、図3(b)(c)に示すように接合部に隙間がなく接合されていて、界面には反応層と考えられる層が生成されていた。したがって、押出比が低い6場合には接合不良であり、押出比が高い14.6、30.3の場合は接合されていることがわかった。Alの粉末押出の場合、押出比が10以上で良好な成型体が得られると言われており、本研究の結果と類似していると考えられる。

AZ91/AZ31の接合状況は、図3(d)に示すように押出比が30.3で接合界面に隙間がなく接合されていた。

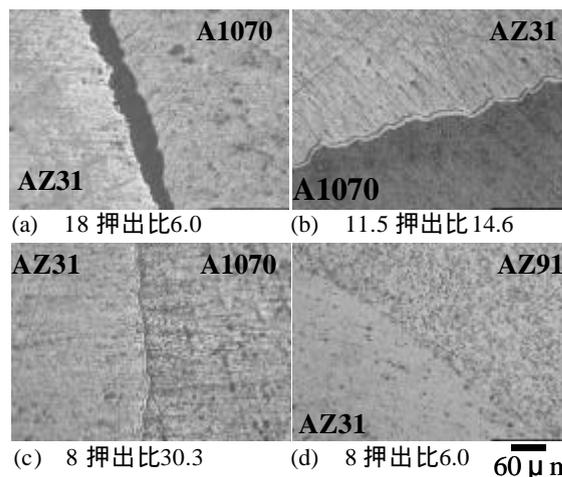


図3 後方押出材の接合界面観察

A1070/AZ31の後方押出により、接合界面の反応層の生成進行状況について調査するため、押出後のコンテナに残った材料の縦断面各部を観察した。結果を図4に示す。図4のマクロ観察からわかるように、押出材は下部から上部に向かい押出変形を受けており、押出の初期から完了までの状況が観察できる。内側のAZ31がほとんど変形していない(1)においては界面に隙間があり接合されていない。上部の(2)では界面の隙間が小さくなり、(3)では界面の隙間はないが、反応層の生成は観察できない。反応層の生成は

押出変形がほぼ完了する(4)で初めて観察され、押出完了後の(5)においても観察される。したがって、反応層の生成は、高温状態(623K)と強い塑性変形を伴う押出末期に生成するものと推定される。

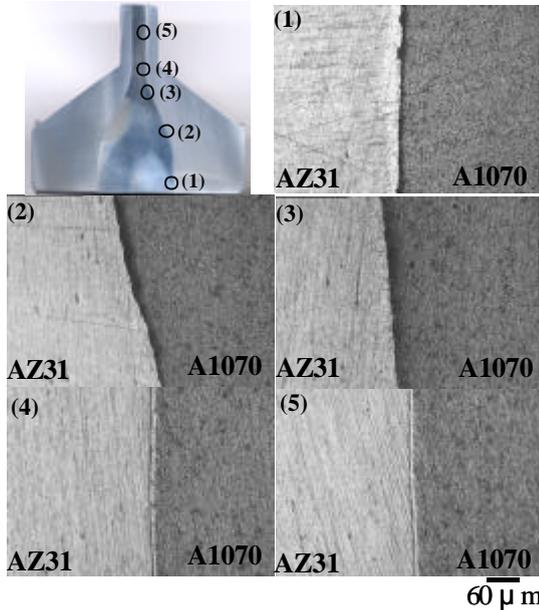


図4 押出進行状況に伴う界面反応層の生成状況 (A1070/AZ31後方押出材 8 押出比30.3)

3.3 圧縮試験による評価

A1070/AZ31後方押出材を圧縮試験した場合の結果を図5に示す。室温においては、ひずみの増加とともに真応力が増加し最大値になり、一機に真応力が減少した。室温圧縮後の試験片は、図7(a)に示すように円柱状に圧縮されているが、内側のAZ31が破壊され、また接合界面の割れが観察された。一方、523Kにおいては、ひずみの増加とともに真応力が最大値を示し、その後のひずみの増加とともに真応力が徐々に減少し、ひずみ50%程度で圧縮を終了した。523K圧縮後の試験片は、図7(a)に示すように円柱状に圧縮され、接合界面の割れが観察された。

AZ91/AZ31後方押出材を圧縮試験した場合の結果を図6に示す。室温および523KともA1070/AZ31と類似の応力-ひずみ線図となった。しかし、室温圧縮時において、A1070/AZ31材は円柱状に変形するが、図7(b)に示すようにAZ91/AZ31は試験片底部に対しほぼ45°に破断

していた。

523K圧縮におけるA1070/AZ31材とAZ91/AZ31材とを比較すると、加工軟化の度合いがAZ91/AZ31材の方が大きかった。塑性加工により結晶粒が微細化したMg-Al-Zn合金は高温で動的再結晶により加工軟化と言われており、マグネシウム合金比率の高いAZ91/AZ31材の方が加工軟化の傾向が顕著に現れていると考えられる。

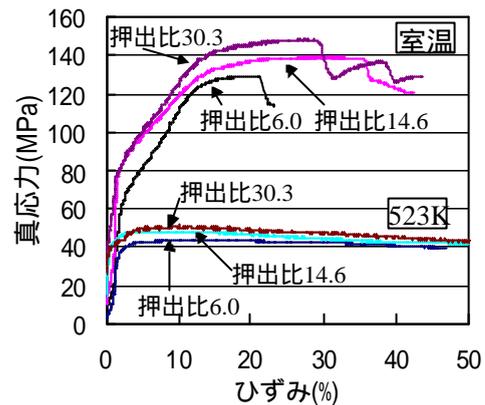


図5 A1070/AZ31後方押出材の圧縮試験結果

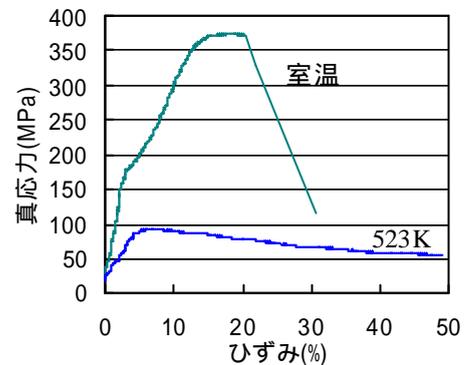


図6 AZ91/AZ31後方押出材の圧縮試験結果



(a)A1070/AZ31



(b)AZ91/AZ31

図7 圧縮試験片の変形状況

図8にA1070/AZ31後方押出材について、押出比をパラメータとして、最大応力および最大ひずみを示す。室温圧縮において、最大応力は押出比の増加とともに増加しが、最大ひずみは押出比14.6で最大値となった。押出比の増加により最大応力が増加することは、前述した組織観察結果と一致しており、接合状態が良好となった結果、最大応力が増加したものと考えられる。一方、523K圧縮においては、接合不良である押出比6に比べ、押出比14.6、30.3の最大応力は増加するが、接合界面観察から接合が良好である押出比14.6と30.3は、同程度の最大応力値となった。

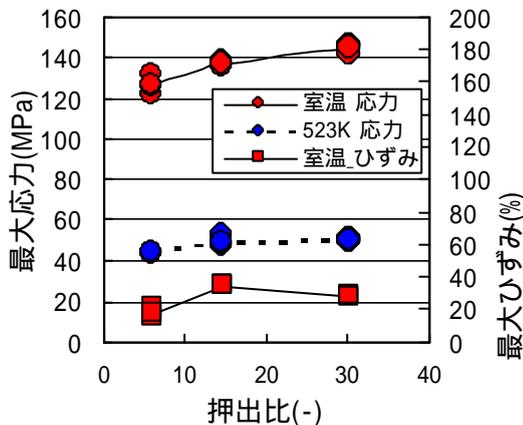


図8 A1070/AZ31後方押出材における押出比が最大応力および最大ひずみに与える影響

図9、10に押出比30.3におけるA1070/AZ31材とAZ91/AZ31材との圧縮試験結果を比較して示す。AZ91/AZ31材はA1070/AZ31材に比べ圧縮応力が高く、ひずみが低くなった。これは、AZ31材の外側材質に影響されるためであり、

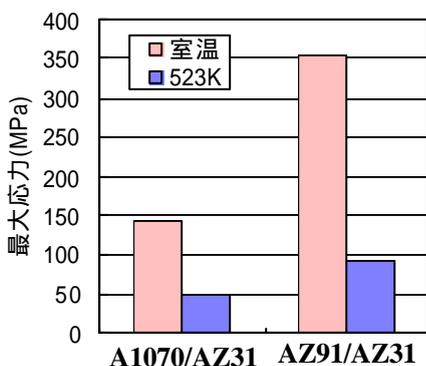


図9 A1070/AZ31材とAZ91/A31材と最大応力の比較

Mg-9Al-1ZnであるAZ91は純AlであるA1070に比べ、強度が高く延性が劣ることに起因する。

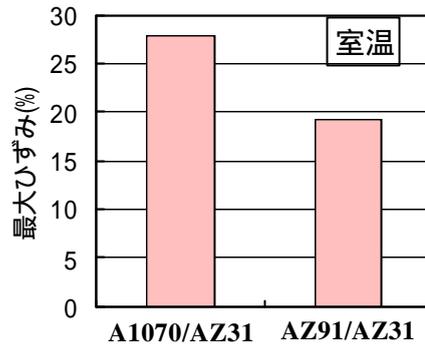


図10 A1070/AZ31材とAZ91/A31材との最大ひずみの比較

4. まとめ

後方押出法により、押出温度623KでA1070/AZ31は押出比6.0、14.6、30.3、またAZ91/AZ31は押出比30.3の条件で接合を行い、接合状況観察および圧縮による機械的特性を調査した。

- (1)すべての後方押出条件で、AZ31が内側でその外側にA1070あるいはAZ91が取り囲んだ加工材を作製できた。
- (2)A1070/AZ31において、押出比が6の場合は接合界面に隙間が観察され、14.6以上では接合界面は密着しており、反応層と考える層が観察された。
- (3)A1070/AZ31において、押出比が増加すれば、最大圧縮応力も増加した。
- (4)AZ91/AZ31はA1070/AZ31より最大圧縮応力が2倍程度増加し、最大ひずみは2/3となった。

謝辞

本研究は、独立行政法人産業技術研究所において技術研修として実施させていただきました。研究を遂行するにあたり懇切なる指導を賜りました独立行政法人産業技術研究所先進製造プロセス研究部門難加工材成形研究グループ グループリーダー松崎邦男様、主任研究員初鹿野寛一様には深く感謝いたします。

高付加価値テキスタイルの開発支援

能登川支所 小谷 麻理

現代が求めている高付加価値とは何であろうか。県内の企業が優位とする技術や地域の特色を活用し、製品開発をおこなうだけでなく積極的な提案をおこなわなければ、「選ばれる」製品や企業にはならない。滋賀らしさを効果的に活用したデザインの作成や提案をおこない、その価値を検討した。

1. はじめに

誰もがどこでも同じモノを作る事が可能になり、特に価格競争の激しい地域産業にとって差別化は重要な課題である。しかし、その差別化は安価競争が主となり、地域の特性や技術の伝承を薄らげてしまっている側面を有していないであろうか。また、優れた製品を開発しても、効果的な提案をおこなわなければ飽和状況の市場の中ではその価値も適切に伝わらないままである。

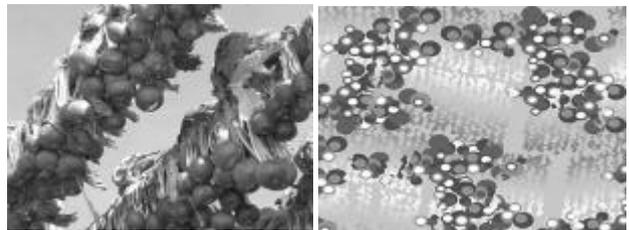
昨年度、湖東繊維工業(協)へ技術移転した「地域産業におけるデザイン開発支援」の「滋賀の色」は、色の抽出からデザインの作成、今年度はさらに「こだわり」の提案へとつながり、地域産業における高付加価値とは何かデザインの作成や様々な支援を通して検討した。

2. 内容

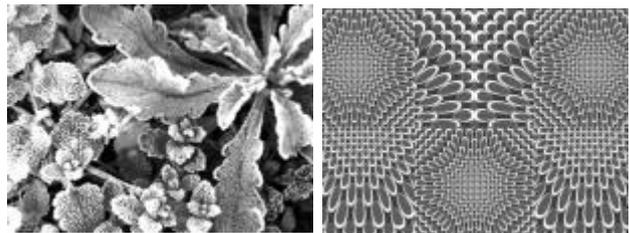
昨年度まではテキスタイルデザインシステム(4Dbox: ㈱トヨシマビジネスシステム)を利用し、主に先染め織物のデザイン作成をおこなっていた。今年度は大判プリンタを特殊含浸(プリント前処理)加工した布地への出力が可能な顔料インクを使用の機種に変更し(MAXART PX-9500S: EPSON)、プリント柄用のテキスタイルデザインの作成をおこなった。

滋賀を象徴する画像から色を抽出する「滋賀の色」の手法からさらにその形状をデザインのモチーフとして使用した。使用色は3~4色とし、撮影したモチーフの季節感や雰囲気デザインに取

り入れオリジナル性を高めた。

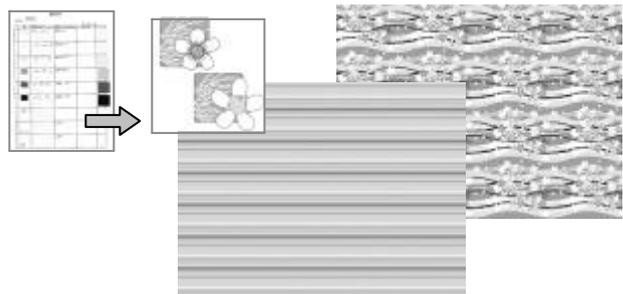


<赤かぶ干し 彦根市 2004.12 撮影>



<初霜 東近江市 2006.12 撮影>

その他、「滋賀の色」の色情報を利用し、共通色を使用する先染め織物柄とプリント柄を作成した。「色」情報はデータ化しておくことで、テキスタイルだけでなくパッケージやシンボルマークなど様々なデザインに安易に素早く使用することができる。さらに視覚効果の高い提案方法として、画像や色情報、デザインを総合的に使用することにより、オリジナル性に優れたインパクトの強いプレゼンテーションをおこなうことができる。

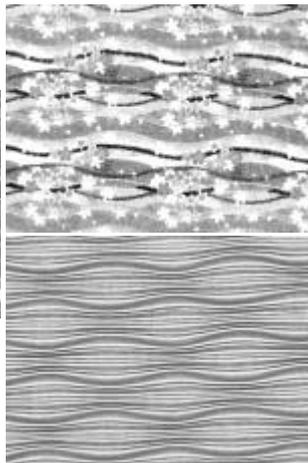


<色データとマーク、プリント柄、織物柄への利用 梅花藻>

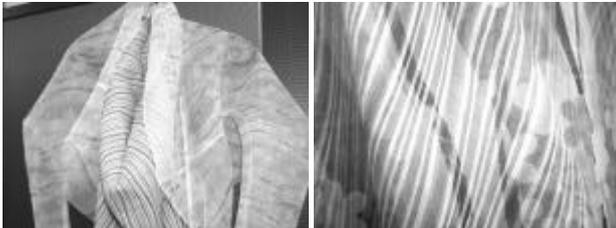
大判プリンタで試作したプリント柄用の生地は、企業の協力を得て、先染め麻織物（よろけ）とコラボレーションさせた提案を検討した。



< 梅花藻 2006.07 >



< 試作生地と滋賀麻工業㈱製造の生地 >



< 異なる素材に同色を使用した布の重ねによる表現 >

織物産地の展示会では生地だけを見せるのではなく、どのような服飾に使えるか、最終製品を想定してまでの提案が求められていることもあり、「見せる」提案から「魅せる」工夫が必要とされている。

「滋賀の色」を利用した、製品開発や提案は引き続き湖東繊維工業（協）でも活用され、当初はデザインの検討材料として活用されていたが、試作から製品化、さらに「滋賀」へのこだわりの提案としても活用されている。



< 「滋賀の色」ファッションショー 2006.10 >

湖東繊維工業（協）の「滋賀の色」ファッションショーでは素材のイメージ、使用色となった滋賀の画像を持ちながらランウエーに登場させるなど、「魅せる」工夫をおこなった。

テキスタイル製品の開発は取引先からの指示や流行予想情報など外部から得られる情報にたよりがちである。同じようなモノが溢れる市場では類似情報に踊らされ、結局は安価競争が価値の基準になってしまっているのではないだろうか。

「選ばれる」製品、「選ばれる」企業となるには、やはり他とは違う独創性が必要であり、魅力的でなくてはならない。しかし、魅力とは自ずからが評価、アピールするものではなく、マーケットやユーザー、社会が評価を下す価値である。



< 「滋賀の色」展 / 彦根市 2007.4. >

「滋賀の色」展は県内外、様々な機会に展示した。これは商談や製品発表としての場を設けるためだけではなく、どのように「魅せるか」を目的とした。企画提案力、発信力を強化しなければ社会から評価を受けるチャンスを逃してしまうことになる。また、様々な評価を受けることは新しいアイデアの種にもなるが、それよりも企業や担当者の自信や誇りとなり、次への挑戦の大きな原動力となる。

3. まとめ

この開発支援を通じて考察したことは、あたりまえで基本的なことばかりだったのかもしれない。しかし、実際にはこのあたりまえなことがないがしろになり、地域の産業はその方向性を見失っているのかもしれない。

これからの高付加価値とは製品そのものの価値だけを表現するのではなく、生産者の自信や誇り、使用者に与える満足感、そこから生じる信頼感、またその関係を継続する力、これらが製品に加わり、高付加価値製品と呼ばれ、「選ばれる」製品、「選ばれる」企業となっていくのではないだろうか。

緋調格子ちりめんの試作

繊維・有機環境材料担当 中川 貞夫 石坂 恵

格子柄のカジュアル向け変わり一越ちりめんを試作した。たて糸に生糸と染色特性に差のある柞蚕糸を併用することにより、緋調の色糸効果をねらった。その結果、緋の効果は少なかったが、糸を細くし、たて糸密度を多くすることで軽量化にもかかわらず、耐スリップ性が向上した。

1. はじめに

フォーマル用途を主力としてきた長浜の縮緬は、新規用途としてカジュアル向け素材を中心とした新しい素材商品や差別化商品など、多品種小ロット生産体制を活かした市場開拓を模索している。

そこで、当センターでは、格子柄のカジュアル向け変わり一越ちりめんを製作することにした。

設計は次の3点に特徴を出した。

柞蚕糸との併用による色効果

たて糸に生糸と染色特性に差のある柞蚕糸を併用することにより、緋調の色糸効果をねらった。

柄による変化

平織とトルコ朱子（柞蚕糸のたて糸を長く浮かせ、色の違いを出す）の格子柄にし、カジュアルさを出すことにした。

軽い織物に

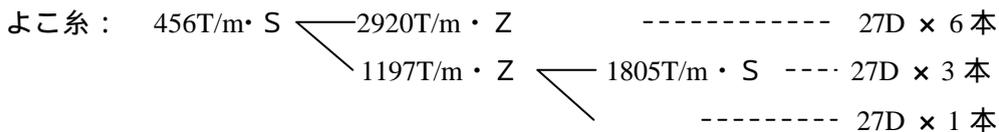
糸を細くして、目付を減らすことにした。組織点を増やすことによりスリップを防止する。

2. 試作概要

原料 たて糸： 生糸 27中//3本

生糸 27中//2本 + 柞蚕糸 35中//1本

配列



の逆

配列

密度 たて：291本 / 3.78cm

よこ：79本 / 3.78cm

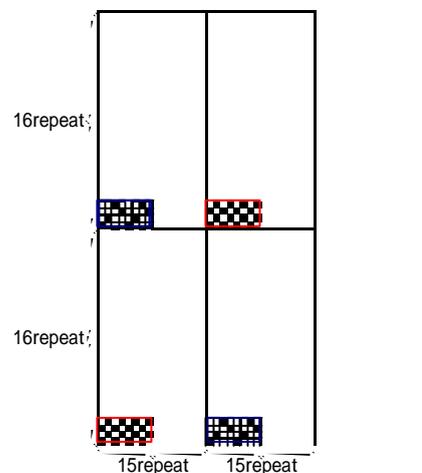
仕上げ幅 363mm

箆 90羽 / 3.78cm・3本入

打込 74本 / 3.78cm

目付 531g / 反 (12m)

組織 変化組織



組織図

3. 結果

たて糸に加えた柞蚕糸の本数が少なかったの

か、引染で柞蚕糸も比較的よく染まっていたのか、
絣調は目立たなかった。

格子柄の織り前を揃えるために、打ち込み本数を減らして製織を行ったが、打ち込みが少なくてもスリップしない織物を作ることができた。

4. おわりに

絣調を出すにはどのくらい柞蚕糸を使用すればよいのか、竹繊維など他の素材を使った方が効果的なのか、課題が残った。また、カジュアル向けを意識した薄くて軽い織物設計として、耐スリップ性と密度との関係や、どの程度の目付にすると軽く感じるか、主観評価と目付との関係等が今後

の検討課題である。

この試作品は、平成18年度全国繊維技術交流プラザに出展した。(テクスピア大阪 H18.11.29 ~ 30)



写真1 完成試作品

プラスチック系一般廃棄物からの商業用の園芸プラスチック 製品の商品化と販売に関する研究（共同研究）

繊維・有機環境材料担当 宮川 栄一 神澤 岳史
滋賀県立大学材料科学科 田中 皓 徳満 勝久
上西産業株式会社 梶 正嗣

一般プラスチック廃棄物を利用し、プランタなどの園芸用プラスチック製品として商品化するとともに、販売商品の回収システムを確立して循環型システムを構築することにより安定的な販売を目的として共同研究を実施した。

1. はじめに

本研究は、一般廃棄物の分別により発生するプラスチック廃棄物を利用し、プランタなどの園芸用プラスチック製品として商品化することと、販売商品の回収システムを確立して循環型システムを構築することによる安定的な販売を目的としている。

2. 商品サンプルの試作

PE/PP リサイクルペレットを用い、園芸ポットおよびプランタの試作実験を行った。

- ・ 5号サイズのポットを 1,000 個試作
環境ビジネスメッセサンプル用（長浜）
- ・ 5.5 cm サイズのプランター 10 個試作
生産には樹脂の流動性に問題あって、量産化には原料の流動性の改善が必要と考えられる。

3. 商品化後の販売受入先店舗の依頼

県内チェーンストア販売店にて商談を行い、商品化された際に、店舗で取り扱うこととなった。

4. 流動性を変更したプランタの再試作

- ・ 5.5 cm サイズのプランターを 1,000 個試作
まだ、流動性と安定的な生産性に問題があったが、今回の試作分は彦根城築城 400 年の記念イベント用にパンジーを植栽し設置した。（写真）



5. 耐候性および力学物性の評価

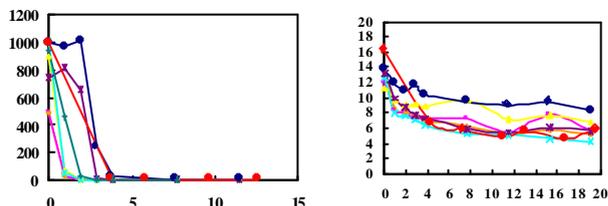
5.1 試料

Neat-PP(三井ポリプロ), およびリサイクルPE/PP + 相溶化剤5wt%を用い、厚み0.3mmの引張試験片と厚み3mmのシャルピー衝撃試験片を作製した。

5.2 キセノンウェザーメータによる耐候試験

外フィルタ 320, 照射強度180W/m² (波長300-400nm), BPT63, 湿度50%RH, 照射時間は屋外暴露1年相当の309時間である。

5.3 引張試験, 衝撃試験の結果



引張試験

衝撃試験

横軸は屋外暴露相当月数, 縦軸は引張試験が伸び(%), 衝撃試験が衝撃強度(kJ/m²)である。

試験結果から耐候性の改善が必要とわかった。

6. まとめと今後の方針

光安定剤の添加効果は、耐衝撃性の向上に寄与した。しかし、引張伸びには効果がなかった。

今後も継続して共同研究を行い、開発したリサイクル商品に対してエコマークの認定取得を目標にして進める予定であり、さらに安定的な生産性向上を図って商品化する計画である。

浜ちりめんの洋装化に関する研究(2)(共同研究)

ブラックフォーマルウェアとしての適応性

繊維・有機環境材料担当 石坂 恵

滋賀県立大学人間文化学部 森下あおい

長浜の地場産業である浜ちりめんについて、ブラックフォーマルウェアとしての適応性の検証を目的に、素材のイメージ・テクスチャの評価実験とその実験結果から関連すると考えられる物性値の評価として表面特性と色特性の測定を行った。評価実験の結果、好ましいと評価されている洋服地とちりめん地の特徴や、好ましいブラックフォーマルウェア生地は表面の滑らかさや色味のよさなどとの関連が高いことが分かった。また、浜ちりめんを使ったブラックフォーマルウェアをデザインし、試作を行った。

1. はじめに

長浜の地場産業である浜ちりめんは、高級な洋服地として用いられてきた。しかし、洋服が生活の中心である今日では、その素材の美しさに触れる機会は減少している。そこで、洋服の一素材としての浜ちりめんの適応性について、感性面、物性面から客観的に検証する必要があると考えられた。

昨年は、浜ちりめんの消費性能試験として、風合い評価と光沢度測定を行い、浜ちりめんは、総合風合い値や光沢に関して、一般的に好まれて用いられている洋服地と同程度の特性があることが明らかとなった。

本年は、浜ちりめんは、日常着ではなく、“よいものを長く着る”ブラックフォーマルウェアの生地により適しているのではないかと考え、ブラックフォーマルウェア素材としての浜ちりめんの可能性について検討した。

2. 方法

2.1 試料

試料は、洋服地として使われているポリエステルちりめん1種を含むちりめん地7種とブラックフォーマルウェア用の洋服地6種の計13種とした。試料の詳細を表1に示す。古代、一越、変わり一越、変わり三越、東雲は代表的な浜ちりめん

である。精華は越後ちりめんであるが、しば立ちが小さく、薄手で洋服地に近いと考えられたため、比較のために試料に加えた。ちりめん地は全て黒色に染色している。

表1 試料の詳細

名称	素材	組織	厚さ(mm)	密度(本/cm)		実測値(D)		重さ(g/m ²)
				縦	横	縦	横	
古代 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.47	80	17	81	420	159.5
一越 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.33	95	25	81	243	148.9
変わり一越 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.32	58	23	108	339	153.5
変わり三越 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.36	56	23	108	変わり糸 312 平糸 336	142.2
東雲 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.39	61	23	108	変わり糸 285 平糸 292	149.0
精華 (越後ちりめん)	綿100%	平	0.30	53	23	135	297	137.7
ポリエステルちりめん	ポリエステル100%	平	0.41	113	25	41	150	184.5
モランナベネシャン	ポリエステル100%	朱子	0.43	57	32	177	171	201.3
フォーマルバックサテン ストレッヂ	ポリエステル100%	二重	0.53	82	44	138	91	210.9
ハイオックス	ポリエステル100%	急斜文	0.65	75	35	152	137	267.3
カシドストレッヂ	ポリエステル100%	飛斜文	0.47	80	42	143	101	221.3
ミル(ジョーゼット)	ポリエステル100%	梨地	0.39	65	33	100	178	164.6
コンジュクストレッヂ	ポリエステル100%	たて二重	0.54	99	53	128 106	104	233.1

2.2 素材のイメージ・テクスチャの評価実験

ちりめん地と洋服地のサンプルについて、被験者に自由に素材を触ってもらい、感性ワード27項目の形容詞対について5段階のSD法による評価実験を行った。試料の寸法は10cm×10cmとし、試料名は表記せず、ちりめん地と洋服地を分けてランダムに番号をつけて行った。被験者は18～23才の女子大学生30名である。

評価項目は、滋賀県立大学にて先に行ったちりめん地の意識調査と、フォーマルウェア、及び一般的な洋服に関する文献を基に、フォーマルウェア

ア、及び一般的な洋服のデザインを評価する際に重要と考えられる形容詞を抽出した。

得られた平均値について、SD プロフィールを作成し、相関分析を行った。

2.3 物性値の測定

物性値の測定として、表面特性の測定と測色を行った。表面特性は、KES-FB システム（カトーテック株式会社製）の表面特性試験機を用いて摩擦係数（MIU、MMD）と粗さ（SMD）を測定した。測色は、色差計（CM-3500d ミノルタ株式会社製）を用いてL*、a*、b*を求めた。

2.4 浜ちりめんを使ったブラックフォーマルウェアの試作

試験結果で得られた知見をもとに、浜ちりめんを用いたブラックフォーマルウェアを試作した。

3. 結果および考察

3.1 素材のイメージ・テクスチュアの評価

図1に、素材のイメージ・テクスチュアの評価についてのSDプロフィールを示す。評価実験の結果、どのちりめん地よりも他の洋服地の方が「好ましい」の評価が高かった。ちりめん地は、「好

ましい」の評価が高いものから、変わり一越、精華、東雲、変わり三越、ポリエステルちりめん、本一越、古代の順であり、しぼの大きい古代よりも変わり一越や精華などのしぼを抑えたものの方が好まれる傾向があった。

「好ましい」の評価が特に高かったモランナベネシャンとカシドストレッチに共通するイメージは、すっきりした、上品な、あらたまった、平凡ななどであった。一方、ちりめん地は、個性的、立体的、動的の項目が高い評価を得た。洋服地では、低い評価であったこれらのイメージは、ちりめん地の特徴であるといえる。

3.2 「好ましさ」と物性値について

表2に、「好ましい - 好ましくない」の平均得点とテクスチュアに関連する感性ワードについて、相関分析を行った結果を示す。立体感、きめ細かさなどの表面の粗さの状態を表す項目や、色味の良さについての相関係数が高く、好ましいブラックフォーマルウェア生地は表面の滑らかさや色味のよさなどとの関連が高いことが分かった。

そこで、好ましさと表面粗さや明度との関連を検討することにした。

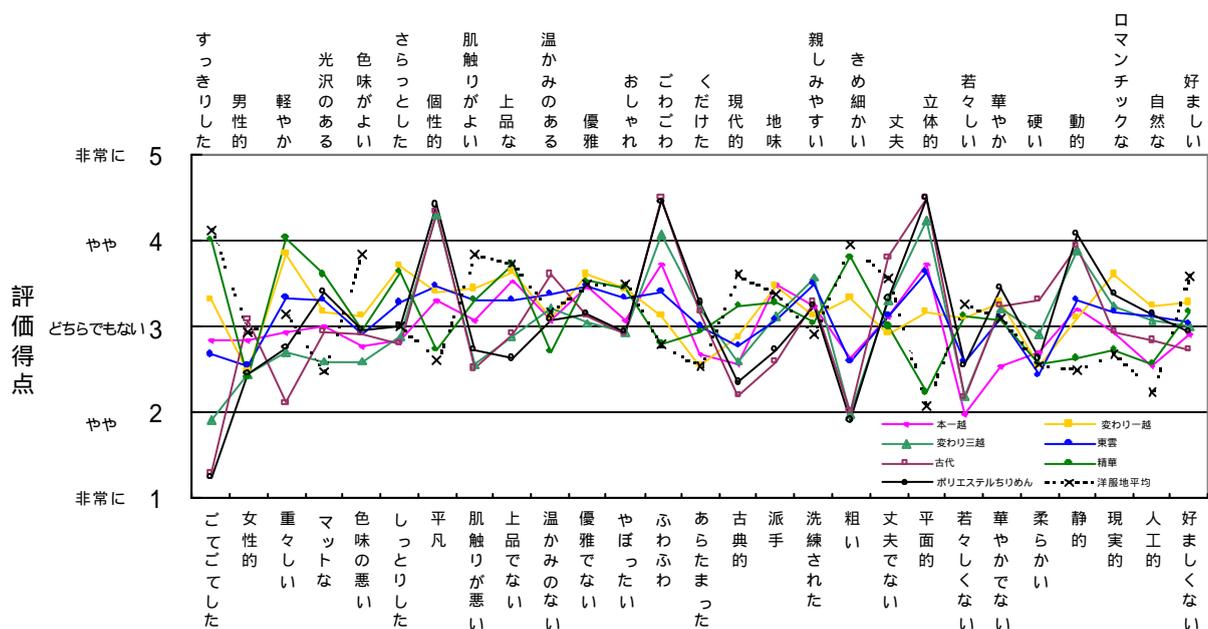


図1 素材のイメージ・テクスチュアのSDプロフィール

表2 「好ましさ」とテクスチャ感性ワードとの相関係数

	好ましい - 好ましくない
すっきりした - ごてごてした	0.83
軽やか - 重々しい	0.32
光沢のある - マットな	-0.47
色味の良い - 色味が悪い	0.83
さらっとした - しっとりした	0.10
肌触りが良い - 肌触りが悪い	0.89
温かみのある - 温かみのない	-0.15
ごわごわ - ふわふわ	-0.79
きめ細かい - 粗い	0.83
丈夫 - 丈夫でない	0.09
立体的 - 平面的	-0.85
硬い - 柔らかい	-0.59
自然な - 人工的	-0.60

図2に、縦軸を「好ましい - 好ましくない」の平均評価得点、横軸を SMD (表面粗さ) とした相関図を示す。SMD は表面の凹凸の変動で、値が大きいほど表面の凹凸が大きいことを表す。なめらかであるほど好ましいと評価されていることが明らかになった。

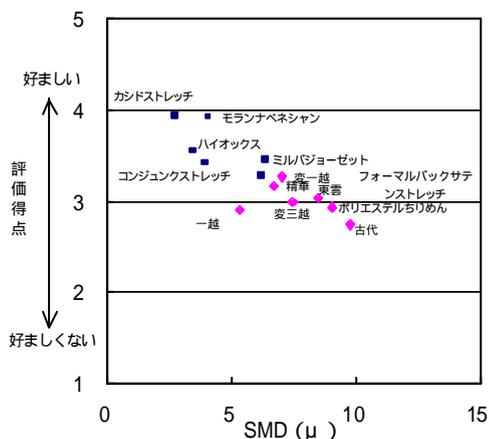


図2 「好ましさ」とSMDの関係

表3に、明度 L* の測定値を示す。洋服地は L* が 11.92 以下、ちりめん地は 14.10 以上の値であり、洋服地の方がちりめん地よりも暗い色である。また、図3に、縦軸を「好ましい - 好ましくない」及び「色味の良い - 色味が悪い」の平均得点、横軸を明度 L* とした相関図を示す。色味のよさと

表3 試料の明度 L*

試料名	L*
古代 (浜ちりめん)	14.10
一越 (浜ちりめん)	15.56
変わり一越 (浜ちりめん)	15.96
変わり三越 (浜ちりめん)	15.21
東雲 (浜ちりめん)	15.89
精華 (越後ちりめん)	16.88
ポリエステルちりめん	15.25
モランナベネシャン	9.89
フォーマルバックサテストレッチ	11.33
東レハイオックス	10.00
カンドストレッチ	11.25
ヨレバジョーゼット	11.92
コンジュンクストレッチ	9.83

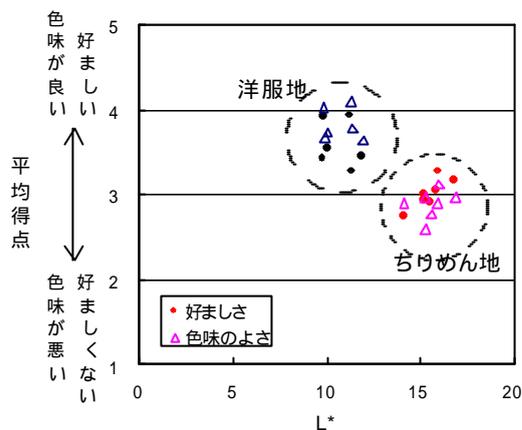


図3 「好ましさ」「色味のよさ」とL*の関係

好ましさの評価が近似していることや、洋服地とちりめん地に明度の差があることが分かった。明度が低く、より黒い色の方が好まれる結果となった。今回の SD 法によるテクスチャ評価では、全試料を並べて比較しながら評価させる方法で行ったため、わずかな色の違いも好ましさの評価に表れたものと思われる。

3.3 浜ちりめんを使ったブラックフォーマルウエアの試作

個性的という評価が高かった浜ちりめんの中で最も好ましいと評価された変わり三越を用いたワンピースと、広幅で織られている限られた種類の中から東雲を用いてパンツスーツ (ジャケット + ブラウス + パンツ) を製作した。ワンピースについては、布幅がデザインに影響しないようタックや陰プリーツの部分で継いでいる。広幅を使った



写真1 浜ちりめんを使ったブラックフォーマル
(滋賀県立大学学生作品)

パンツスーツでは、量感のある仕上がりとなった。個性的、動的などのイメージを反映した作品ができた。

4. まとめ

評価実験の結果、好ましいと評価されている洋服地は、すっきりした、上品な、あらたまった、平凡な、の項目が高い評価を得ており、ちりめん地は、個性的、立体的、動的の項目が高い評価を得ていることが分かった。これらの特徴を生かし

て、デザインに発展させていく可能性が見いだせた。また、好ましいブラックフォーマルウェア生地は表面の滑らかさや色味のよさなどとの関連が高いことが分かり、ちりめん地にこれらについての改良を加えることは、洋服地として受け入れやすいちりめんへの一つの方向性になると思われる。

今回は、ちりめんに比較的なじみが薄い学生を対象に実験を行っているため、今後の課題として年齢による評価の違いなどを検討することで、ちりめんの消費者ターゲットや改良点が明確になると思われる。

謝辞

本研究に協力していただいた滋賀県立大学4回生久保怜子さんに感謝申し上げます。

文献

- 1)川崎秀昭：ファッションカラー No.73,74 日本色研事業株式会社 (2006)
- 2)文化出版局編：ファッション辞典(1999)
- 3)文化服装学院編：文化ファッション講座デザイン (1991)

めっき作製技術の高度化

機械電子・金属材料担当 安田吉伸
株式会社 光徳メッキ工業所 小寺善人

めっきにおいて膜厚を制御することは、材料の使用量の適正化や品質の向上につながる。今回の研究ではニッケル、亜鉛、クロムめっきについて蛍光 X 線分析装置や SEM を用いた膜厚測定法の検討を行なうとともに、めっき浴種ごとの均一電着性について評価を行なった。

1. はじめに

めっき皮膜の作製において膜厚を制御することは材料使用量の適正化や品質の向上につながる。また、めっきは全面に均一な膜を成膜できるのではなく、場所によって膜厚が異なる。膜厚の分布はめっき浴の種類や品物の形状、電流の流れ方の不均一によって生じる。膜厚の分布の程度を知ることは製品設計を行なう上でも重要である。今回の研究ではニッケル、亜鉛、クロムめっきについて蛍光 X 線分析装置や SEM を用いた膜厚測定法の検討を行なうと共に、平板を用いて外周部と中心部での場所による膜厚の差を測定し、めっき浴種ごとの膜厚のばらつき（均一電着性）について評価を行なった。

2. 蛍光 X 線を用いた膜厚測定

2.1 実験方法

めっき膜厚の測定には蛍光 X 線分析装置を用い検量線法で測定を行なった。検量線法では各めっき金属の蛍光 X 線ピークの積分強度と SEM で計測した膜厚を用いて検量線を作成した。SEM 観察はめっき膜を切断し、断面を観察できるように樹脂に埋め込み研磨したものを用いた。蛍光 X 線の積分強度と膜厚とは式 1 の関係があり⁽¹⁾、検量線は式 (1) の関係を用いて計算した。

$$t = \mu \exp I \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

t : 膜厚 μ : X 線吸収係数

I : 蛍光 X 線積分強度

2.2 実験結果

図 1 にニッケルめっきの蛍光 X 線分析結果を示す。蛍光 X 線分析を行なうと基板金属である Cu のピークとめっき金属である Ni のピークが発生する。発生した NiK 線の積分強度を用いて検量線を作成した。

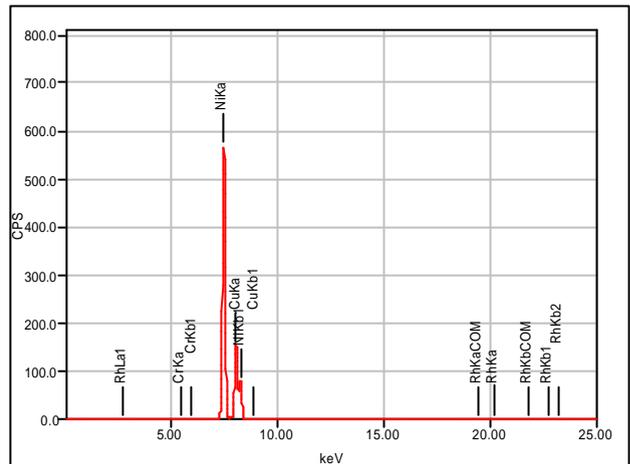
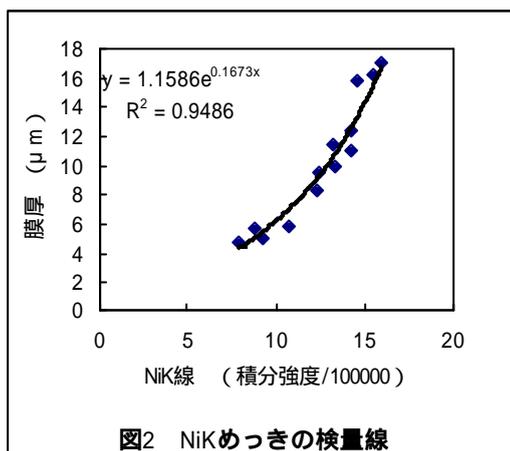


図 1 ニッケルめっきの蛍光 X 線分析結果

図 2 にニッケルめっきの検量線を示す。NiK 線の積分強度と SEM により観察結果を組み合わせることで約 15 μ m まで測定できる検量線を作成できた。この検量線を用いることで、めっき断面を顕微鏡で観察する方法では 2 日かかっていたのが数分で膜厚を測定できるようになった。



3. 均一電着性の評価

3.1 実験方法

めっきの基板には 67 × 100mm の平板を用いた。図 3 に示すように片面 6 カ所、両面で 12 カ所を検量線法を用いて測定し、平均値、最大値、最小値からめっきのばらつきを評価した。

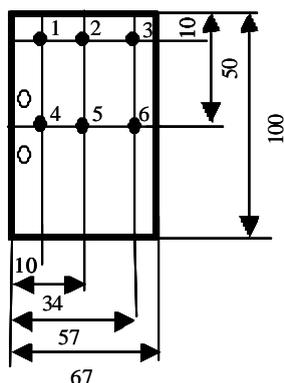
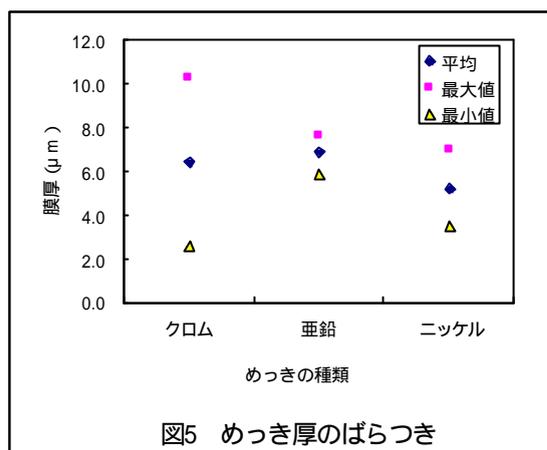
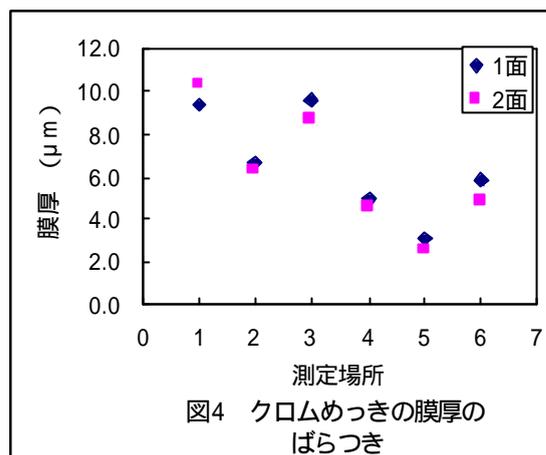


図3 蛍光X線測定箇所
測定場所

3.2 実験結果

図 4 にクロムめっきの膜厚のばらつきを示す。角である 1 番と 3 番の場所でめっき厚が高く、中心部である 5 番は薄い。このようなばらつきはめっき浴の種類によって大きさは異なるが同じ傾向を示す。図 5 にクロムめっき、亜鉛めっき、ニッケルめっきについて膜厚のばらつきを示す。この図から亜鉛めっき > ニッケルめっき > クロムめっきの順に均一電着性が悪化することがわかった。



4. ニッケルめっきのめっき浴中の試料設置場所とめっき膜厚の関係の評価

4.1 実験方法

めっき浴内の設置場所によって膜厚に差があるかどうかを調べるため、図 6 に示すめっき浴槽の中心部の上下 2 カ所、端部の上下 2 カ所の計 4 カ所で試料を作製し、膜厚を測定した。膜厚の測定方法は図 3 で示す 12 カ所を測定し平均値を膜厚とした。

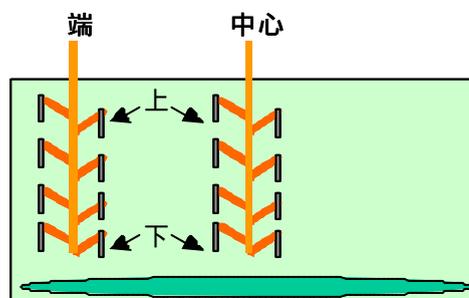


図6 めっき浴中の試料の設置場所の
模式図

4.2 実験結果

図7、8にめっき浴槽中の設置場所による膜厚変化を示す。

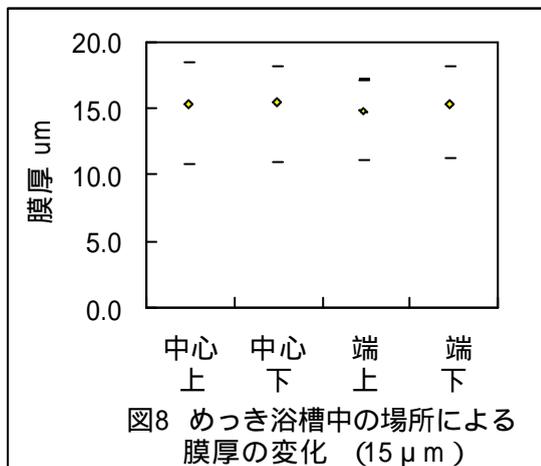
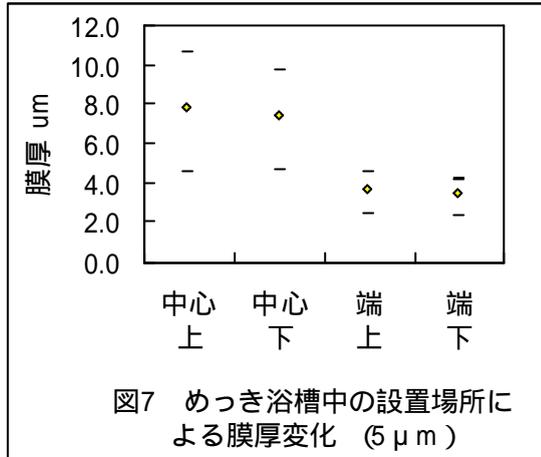


図7はめっき初期である平均膜厚5 μmであり、図8は平均膜厚15 μmである。めっき初期では端の方が中心より膜厚が薄く成膜速度が遅い。しかし15 μmまで成膜が進むと場所による違いはなくなった。上下による膜厚の変化は見られなかった。

5.まとめ

(1) ニッケル、クロム、亜鉛めっきについて、蛍光X線分析装置とSEMを用いることで膜厚測定用検量線を作成した。検量線を用いることで膜厚約15 μmまでのものを迅速に測定することができるようになった。

(2) ニッケル、クロム、亜鉛めっきについて均一電着性を評価した。その結果、亜鉛>ニッ

ケル>クロムの順で均一電着性が悪化することがわかった。

(3) めっき初期の段階では試料設置場所によって膜厚が変化する可能性があるが、15 μmまで成長すると場所の違いによる膜厚の差は解消された。

参考文献

(1) 中井泉：蛍光X線分析の実際、朝倉書店