

平成 1 7 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 (2)	1
有害物質捕集高分子材料の開発	1 1
健康衛生繊維製品の開発支援研究	1 7
ー機能性表面反応材料の加工技術に関する研究 消臭繊維加工の開発ー	
ヨシ繊維材料の開発	2 0
廃棄天然資源の炭素化物を用いた機能性材料の開発	2 3
ーヨシ・竹からの活性炭の開発ー	
繊維製品の快適性評価に関する研究	2 8
ー布団の形状による快適性への影響ー	
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	3 3
ーPETブレンドによるPLAの靱性改善、 PLA結晶性の分子量依存性についてー	
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	4 0
ー小径工具による超高速・軽切削加工ー	
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	4 5
ー成膜条件の検討および成膜評価ー	
放電プラズマ焼結法による次世代電子材料の開発	5 2
ー焼結条件の確立と通信素子の開発ー	
代替Cめっきを目指したW系合金めっきの開発	5 7
水熱合成による機能性無機材料の研究開発	6 0
ー酸化チタン光触媒の諸物性についてー	
超臨界流体による廃棄資源の有用化合物への変換	6 2
地域産業によるデザイン創作支援	6 4

(2) 共同研究報告

浜ちりめんの洋装化に関する研究	6 7
スパンボンド不織布のタフネス向上に関する研究	6 9
樹脂劣化検知ラベルに関する研究	7 0
リサイクルペレットから新材料の開発研究	7 1
常温近傍蓄熱材料の開発研究	7 3

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（２）

繊維・有機環境材料担当 宮川 栄一

企業のゼロエミッション化への取り組みを支援するため、既存技術ではリサイクル化や樹脂原料等の分離回収が極めて困難な FRP に代表される複合材料系廃棄物の再資源化を超臨界流体を利用した効率良い分離・回収方法を開発し、併せて、超臨界流体の特性を生かした高性能な新規ポリマーを開発するための比較試料の作製と物性評価を行った。

1. はじめに

資源枯渇や環境汚染など地球環境問題への対応が急務となっており、各産業界では企業内ゼロエミッション化を実現すべく、新しい環境技術の開発に取り組んでいる。しかしながら、難分解化合物やFRPなどの複合化した材料は、未だ廃棄物として埋め立て・焼却処分されているのが現状である。したがって、これらの処理技術を開発することが、循環型社会を形成するために欠かせない重要な課題となっている。

本研究では、FRP 廃棄物を再利用可能な形に分離・回収して再資源化するため、大気中に存在し、環境に負荷を与えない水と二酸化炭素が利用できる超臨界流体を利用した分離技術の開発を試みた。超臨界流体は、1879 年に現象が発表されて以来、様々な用途に利用され始め、1980 年以降研究が盛んとなった技術である。この超臨界流体技術は、本質的なグリーンプロセスであり、21 世紀のキー・テクノロジーになると考えられる。またさらに、超臨界流体の特異な性質を利用して、溶融混練では得られない高性能な新規ポリマーの開発にも併せて取り組んだ。

2. 超臨界流体反応を利用した研究

本研究では、超臨界流体反応（水、アルコール、二酸化炭素など）を利用して、次の３つの課題について実施する計画である。本年度は、水仕様の反応装置を導入し、FRP 廃棄物の分解実験を行った。

表 1 に各種流体の臨界温度および臨界圧力を示す。

表 1 各種流体の臨界点		
	温度 (°C)	圧力(MPa)
水	374.15	22.06
二酸化炭素	31.06	7.38
アンモニア	132.45	11.28
エタン	32.25	4.871
プロパン	96.67	4.250
エタノール	240.75	6.14
メタノール	239.43	8.09

2. 1 UHMWPE に MMA を含浸重合させた新規ポリマーの開発

近年、環境への配慮から、代替品としてポレオレフィン (PO) の需要が高まっている。さらに PO が、耐腐食性や耐衝撃性に優れているため、構造材料（金属代替材料）としての需要も高まっている。しかし、低温での脆性挙動や高温域での力学特性の著しい低下等、その使用条件にも限界が存在する。そのような使用条件範囲を広げることが可能な材料として、超高分子量ポリエチレン（以下 UHMWPE）が注目されている。ポリエチレンは、分子量の増加に伴い、耐磨耗性、耐衝撃性、耐ストレスクラッキング等の力学特性が向上し、特に分子量が 100 万を越す UHMWPE においては、その特性の向上が著しい。今後、UHMWPE の需要はさらに増大していくと考えられている。

一方で、アクリル樹脂は、「プラスチックの女王」と呼ばれるほど樹脂の中でもっとも透明度に優れた材料であり、無機ガラスをも凌ぐほどであ

る。また、耐候性が非常によいので、太陽光（紫外線）の当たる屋外で使用しても、黄変したり、表面がボロボロになり難い。さらに、着色性や加工性もよく、破損してもガラスのように大きく破片が飛び散らない特性を持っている。

そこで、これら2種類のプラスチック材料の、すぐれた特性を1つの材料中に持ち合わせた高性能な新規ポリマーの開発を試みた。

2. 1. 1 実験

UHMWPE は、三井化学(株)製超高分子量ポリエチレン白色パウダー(ハイゼックス・ミリオン 150M および 340M)、PMMA は、SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. 製ポリメチルメタクリレート (037B, MW=75,000, Density=1.20) である。

表2に、UHMWPE の分子量、図1に分子量分布を示す。測定は、日本 Waters 製 GPCV-2000 を使用した。温度 150 °C、TCB を溶媒とし、流速 0.3ml/min の条件で測定した。

表2 超高分子量ポリエチレンの分子量

Powder	Mn	MW	Polydispersity
150M	332,937	1,573,334	4.73
340M	617,295	2,165,777	3.51

*1) measured by GPCV-2000, Waters

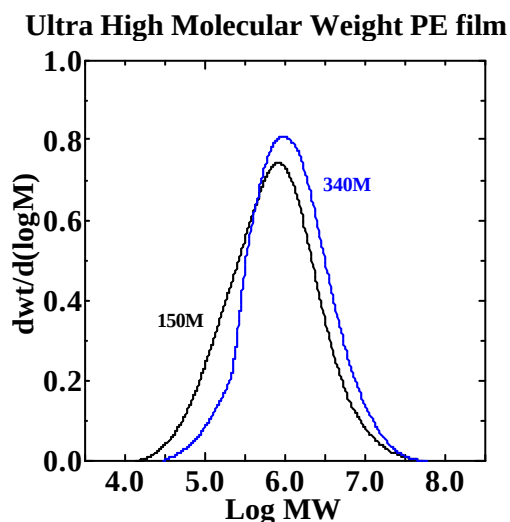


図1 UHMWPE(150M,340M)の分子量分布

UHMWPE フィルムは、粉末試料をカプトンフィルムで挟み、200 °C、40MPa で、5 分予熱、5 分プレス後急冷の条件で作製した。

溶融混練は、UHMWPE 粉末に PMMA を 5wt% 添加し、200 °C、40 分間、10rpm で溶融混練して自然冷却した後、粉碎して調製した。

DSC 測定試料は、混練試料から厚さ 400 μ m のフィルムを調製し、DSC 測定用試料を切り出した。DSC 測定は、理学電機(株)製 DSC8230 を使用し、昇温速度 10 °C/min 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 のダンベル型試験片を切り出し、引張速度 10mm/min の条件で実施した。

2. 1. 2 結果と考察

図2に、UHMWPE(a)および PMMA(b)の一次構造を示す。

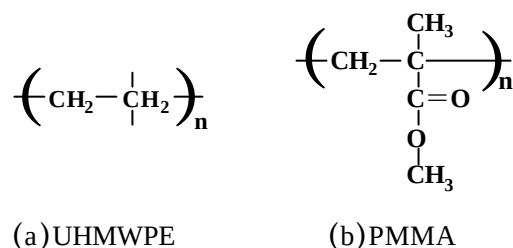


図2 UHMWPE と PMMA の一次構造

UHMWPE は、結晶性ポリマーであり、結晶相と非晶相がラメラ構造を形成している。そこで、密度の小さい非晶領域に注目し、超臨界二酸化炭素中で UHMWPE を膨潤させ、ラメラ結晶間の非晶相に、熱力学的に混じり合わない MMA モノマーを含浸重合 (Impregnation Polymerization) させたブレンド材料を考えた。

図3に含浸重合後に形成されると思われる構造の模式図を示す。この構造は、相互貫入網目構造 (InterPenetrating Network Structure Model) と呼ばれるもので、重合後の PMMA 分子が UHMWPE の非晶鎖の隙間に入って絡み合い (entanglement) を起こすことが考えられ、UHMWPE 単一材料では得られない新しい機能や高強度な物性を持つもの

ではないかと期待される。このプロセスを利用すれば、UHMWPE の特性を生かしながら、さらに他のポリマーの特性を付与した全く新しい材料を創製することが可能である。

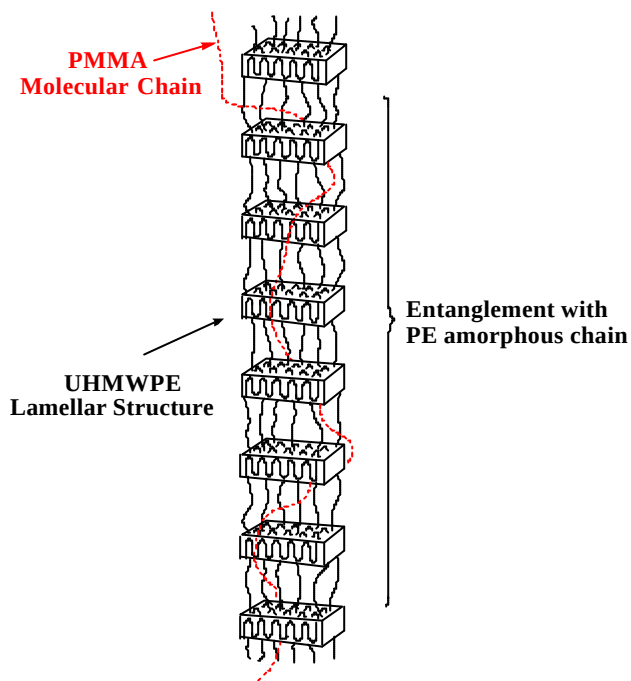


図3 UHMWPE-PMMA 相互貫入網目構造モデル (InterPenetrating Network Structure Model)

この手法を用いた研究は、すでに iPP/PMMA や LLDPE/PMMA で行われており、iPP の場合、ほとんど全ての非晶領域に PMMA がナノメートルオーダーで分散していることが既に報告されている。LLDPE では、結晶融解領域までゴム状挙動が続くとされる。これは、ラメラ間で形成されるナノ構造の大部分が、融解温度領域で結晶構造が維持されて、相分離を起こさないためとされる。

しかしながら、UHMWPE での研究例はまだない。UHMWPE を用いて IPN 構造の形成が実現できれば、単体でも高性能を有する UHMWPE を、さらに高性能化でき、新ポリマーを創出できると考えられる。この構造形成が成功すれば、UHMWPE の耐熱性は飛躍的に向上し、高温でのゴム挙動が利用できる。つまり、通常 170 °C で破断するが、300 °C 付近までゴム状プラトーが保持されるのではないかと期待される。

本年は、参照試料として溶融混練試料を作製し、

物性を測定評価した。

図4に示す DSC 測定結果から、PMMA 添加試料は、添加前に比べ融点が 2.1 °C 下がり、結晶構造が少し変化していることを示す。また、融解熱、すなわち PE の結晶度が、PMMA の添加により大きく減少した。これは、PMMA 分子が PE の結晶生成を妨げていると考えられる。

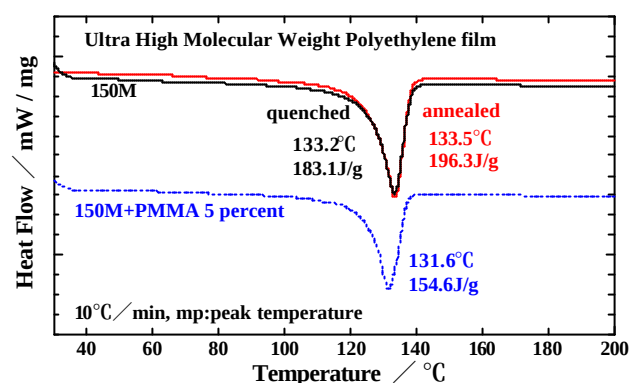


図4 UHMWPE と PMMA 添加試料の DSC 曲線

つぎに、それぞれの試料について、応力-ひずみ曲線を求めた。図5に結果を示す。参考のため、LDPE の曲線も並記した。

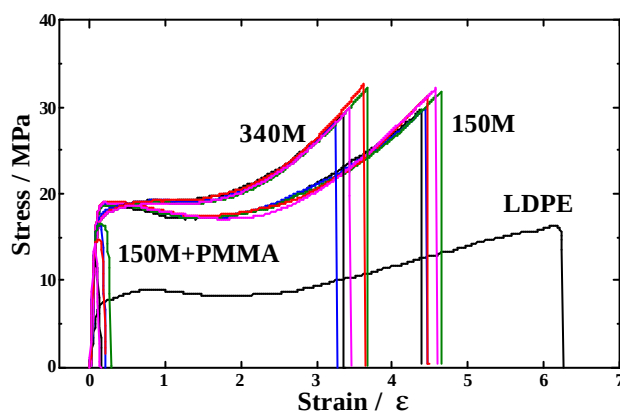


図5 応力-ひずみ曲線

図より、PMMA を添加した UHMWPE フィルムでは、降伏応力も小さくなり、破断ひずみも全く得られなかった。これは後述するが、PMMA 添加の影響とともにフィルム成形がうまくできなかったことが原因と思われる。

2. 2 UHMWPE と無機物質（ナノシリカ）の複合化

ポリマーにナノサイズの微小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と言われている。また、ナノ複合体は、生物はすでに作り出しており、単体と比べ飛躍的に力学的性質の向上が期待され、従来技術では達成されない極めて高機能高性能な材料を創製できる可能性がある。

しかしながら、従来の複合化技術では、機械的混合か、重合や架橋反応を制御したり、各成分の水素結合や静電相互作用などを利用することが考えられるが、この方法ではナノレベルでの複合化は不可能である。

本研究において、超臨界流体の拡散力と分散力を利用すれば、比較的容易にナノ複合化が達成できるのではと考えられるため、UHMWPE に微小無機物質（ナノシリカ）を超臨界反応により複合化することを試みた。

2. 2. 1 実験

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、可塑剤とし Baker Petrolite(USA) 製 ポリワックス PW-725 (MW=725)を用いた。

溶融混練は、UHMWPE 粉末にナノシリカを 1wt%添加した試料(a)と、さらにポリワックスを 5wt%添加した試料(b)の 2 種類について、200 °C、40 分間、10rpm で溶融混練して自然冷却した後、粉碎して調製した。

フィルム作製は、UHMWPE の溶融時の流れが非常に悪いため、粒状粉碎試料をカプトンフィルムで挟み、2 回プレス法(① 200 °Cで 5 分予熱, 200 °C, 40MPa で 10 分プレス+② 210 °C 5 分予熱, 210 °C, 40MPa で 20 分プレス)、および長時間・高温プレス法 (250 °Cで 20 分予熱, 250 °C, 40MPa で 40 分プレス) で調製した。

試験フィルムの表面観察は、Nikon SMZ-U 光学顕微鏡を使用し、元素分析は、(株)日立製作所製

HITACHI S-3000N 電子顕微鏡、および EDAX 社製 Phoenix を使用した。

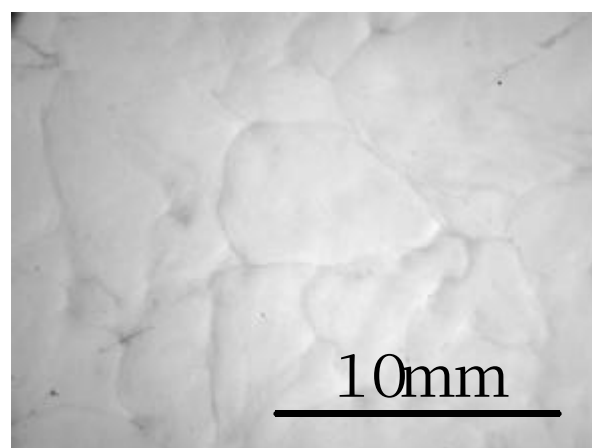
DSC 測定試料の調製、DSC 測定、応力-ひずみ曲線の測定は、2. 1. 1 と同じである。

2. 2. 2 結果と考察

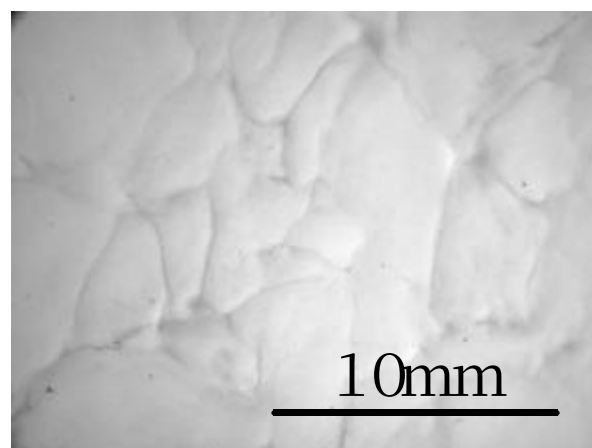
ナノシリカの添加は、iPP において球晶の生成および成長速度を大きく遅らせ、結晶の微結晶化効果を発揮し、フィルムの透明化を達成した報告があり、ナノサイズ効果が期待されている。一方で、シリカ粒子の添加が多すぎると、付着微量水分の影響や酸素透過量が増加して劣化が進行することも報告されている。

本年は、比較試料として溶融混練して調製した材料の物性を評価した。

写真 1 に作製した試験フィルムの、光学顕微鏡による表面観察状態を示す。



(a) 150M + 26nm-SiO₂ (0.1wt%)



(b) 150M + 26nm-SiO₂ (0.1wt%) + PW750 (5wt%)

写真 1 光学顕微鏡による表面観察写真

(a)(b)いずれのフィルムも、粒子界面が均一に溶融付着しておらず、フィルム成形方法に課題が残されている。

一方で、図6に試料(a)の X 線マイクロアナライザによるけい素の分布を示す分析結果を示す。この写真によると、けい素が比較的均一に細かく樹脂中に分布していることが分かる。

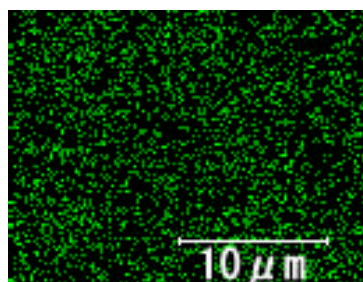


図6 フィルム中のけい素分布（白色部分）

図7にDSC測定結果を示す。これによると、ナノシリカを添加した場合、無添加試料に比べて融解熱が大きく減少し、結晶化を抑制する効果を示している。逆に、相容化剤として、分子量の非常に小さいポリワックスを加えることは、結晶化を促進する効果があることを明確に示している。

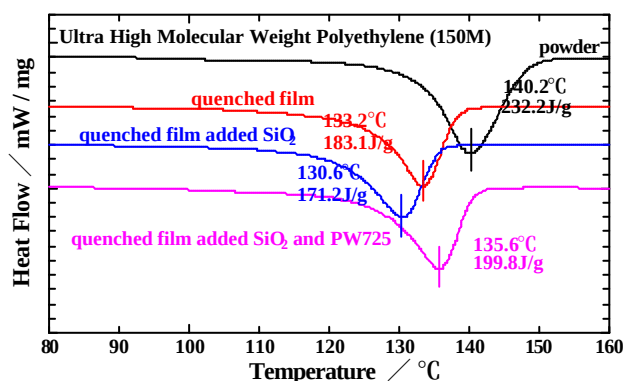


図7 DSC 測定結果

図8に、ナノシリカ添加前後の試験フィルムについて、応力-ひずみ曲線を示す。ナノシリカを添加したフィルムは、無添加フィルムに比べ、降伏応力が若干小さくなり、伸びも非常に値小さな値になった。これは、UHMWPE 粉末から均一透明なフィルムが得られる無添加フィルムに比べ、さきに述べたように、粒子界面が残る添加試料の

フィルム成形上の問題点が大きく影響していると考えられ、比較が困難である。

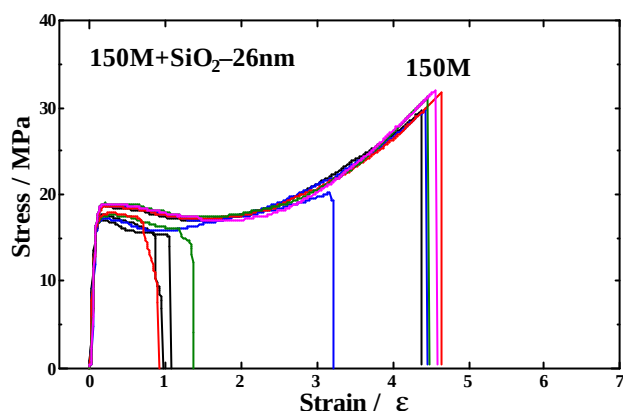


図8 応力-ひずみ曲線

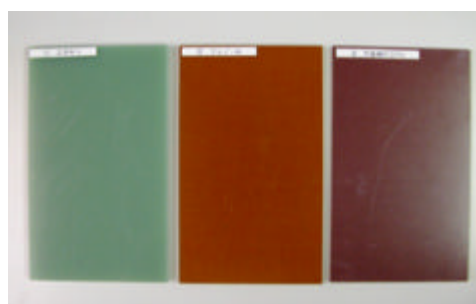
2. 3 FRP 廃棄物の超臨界流体反応による分解条件の検討

企業から排出される FRP や使用済み FRP 廃棄物は年々増加する一方であり、2005 年には 45.6 万トン発生していると推定されている。

この難分解 FRP 廃棄物の再資源化を試みるため、超臨界水反応による分解条件を検討した。ここでは、化成品メーカーおよび浴槽メーカーから排出される FRP 廃棄物を入手し、実験を行った。

2. 3. 1 実験

写真2に実験に供した FRP 試料を示す。



No.1

No.2

No.3



No.4



No.5

写真2 反応に使用した FRP 廃棄物試料

表3 FRP廃棄物試料

FRP 試料	マトリックス樹脂	繊維、フィラー等	熱分解温度 (°C)	減量率 (%)
No.1 積層板	エポキシ樹脂	ガラスクロス	363.1	59.2
No.2 積層板	フェノール樹脂	綿布	372.9	91.9
No.3 積層板	不飽和ポリエステル	ガラスチョップドストランドマット	382.1	33.6
No.4 浴槽	不飽和ポリエステル	ガラスフリットミドルファイバー +炭酸カルシウム	394.5	81.8
No.5 浴槽	不飽和ポリエステル	ガラス繊維+水酸化アルミニウム	386.4	86.8

表3にFRP廃棄物の組成および熱重量分析による熱分解温度および減量率を示す。熱重量分析は、理学電機(株)製TG8120を用い、10 °C/minの昇温速度で1,100 °Cまで測定して、分解温度および減量率を求めた。

No.1～No.3は電子基板用FRPであり、No.4とNo.5は浴槽用FRPである。No.5は、水酸化アルミニウムを添加した不飽和ポリエステルが二層積層されており、そのうち一層にはガラス繊維が含まれるものである。

写真3に実験に用いた日本分光(株)製のプラスチック相容化装置（超臨界水反応装置）を示す。



写真3 超臨界水反応装置

(平成17年度日本自転車振興会 競輪補助物件)

本システムは、送液ポンプ、溶媒ポンプ、安全弁、オープン、固液分離器、背圧弁、気液分離器、

およびデータ収集装置から構成され、ハステロイ鋼製の容量50ml 圧力反応容器を装備している。

表4に超臨界反応条件を示す。流体に純水を用い、温度374.15 °C以上、圧力22.06MPa以上の超臨界状態で、反応時間は約1時間である。

表4 超臨界反応条件

試料	反応時間 (分)	平均圧力 (MPa)	平均温度 (°C)
No.1	62	23.39	378.1
No.2	63	23.67	382.2
No.3	63	22.87	377.8
No.4	63	22.93	377.7
No.5	53	26.32	377.4

なお、No.5については、超臨界反応後に不溶成分を回収し易くするため、4ml 硬質ガラスびんに入れて、反応容器中に設置した。

反応後は、いずれの試料も茶色の油状分解物が生成したため、水で三角フラスコに移した後、油状分解物をトルエンに溶解させて回収した。有機相は、(株)島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析装置GCMS-QP5050Aで定性分析した。

分析条件は、キャリアガス He:71.1kPa、信和化工 HR-1(0.25mm × 30m, 0.25 μ m)の無極性キャピラリーカラム、昇温速度は、温度50 °Cから380 °Cまで30 °C/min、MS検出器1.7kV、測定時間は15min、導入量1 μ m、気化室温度250 °Cである。

2. 3. 2 結果と考察

図9に試料 No.2 を例に超臨界反応時間を示す。装置の特性上、昇温および降温速度が比較的遅いため、試料セットから取り出しまで約4時間必要とした。ただし、槽内温度を効率的に制御する工夫を施せば、操作時間の短縮は可能である。

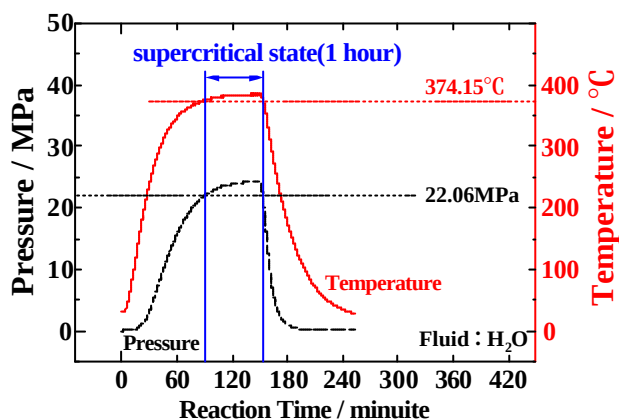


図9 超臨界反応条件

写真4に反応前の試料（左端が No.1 で右端が No.5）を示し、写真5に反応後の試料（右の写真がガラス繊維部分を175倍拡大したもの）を示す。

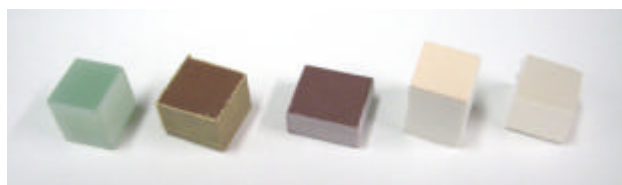
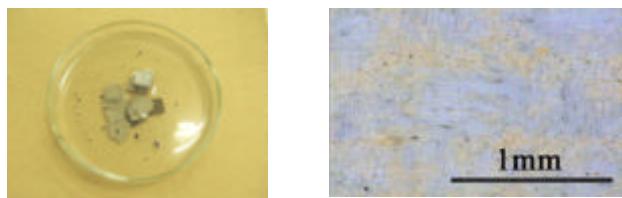
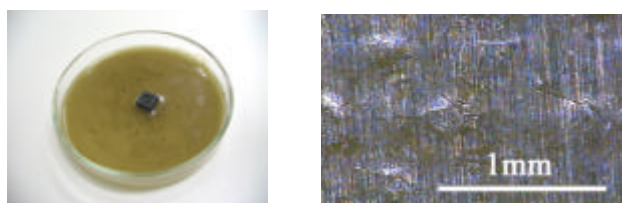


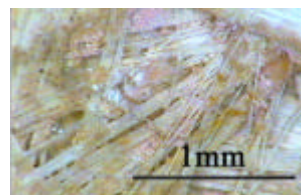
写真4 反応前のFRP廃棄物試料



No.1



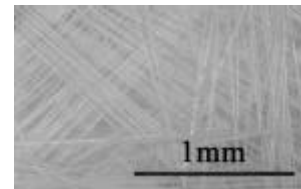
No.2



No.3



No.4



No.5

写真5 反応後のFRP廃棄物試料

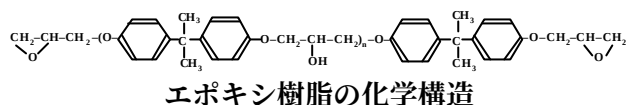
No.1 および No.3 の試料は、超臨界水反応によって樹脂部分の分解が認められたが、ガラス繊維部分に未分解樹脂の付着が認められた。No.2 の試料は、反応前の形状を保持したまま黒変し、樹脂の分解は一部にとどまった。No.4 および No.5 の試料は、樹脂全体が分解され、No.5 の試料では、ガラス繊維表面に樹脂付着物は見あたらなく、非常にきれいな状態でガラス繊維が回収できた。したがって、資源を回収するプロセスとして非常に有望であることが分かった。

反応後は、いずれの試料も、分解、未分解にかかわらず若干臭いのある揮発成分と、固形沈殿物（ガラス繊維、無機物）、水溶解物、および茶褐色の油状浮遊成分が得られた。

そこで、ガラス繊維等固形物以外で、有機相（トルエン可溶成分）に溶解する成分を GCMS 分析した結果を図10～図14に示す。なお、分解に伴って発生するガス成分の捕集・分析は行わなかった。

エポキシ樹脂 FRP (No.1) は、下記に示すよう

に両末端にエポキシ環を有する，エピクロロヒドリンとビスフェノール A などの多価フェノールや多価アルコールと開環重合した樹脂である。



エーテル結合等が加水分解され，ビスフェノール A 由来のフェノール類モノマーへと分解が進んでいる。

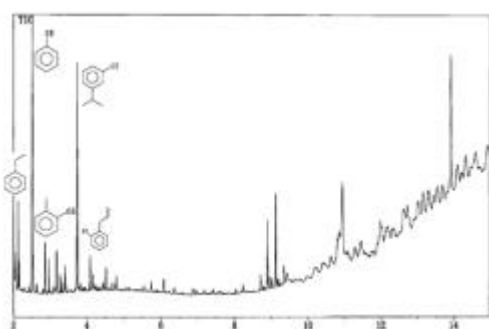


図 1 0 No.1 の GCMS スペクトル

エポキシ樹脂 FRP では，マトリックス樹脂の完全分解が課題となる。

①触媒の検討

アルカリ金属の水酸化物，リン酸塩，炭酸塩，重炭酸塩の添加。アルカリ金属の原子番号の大きい元素ほど効果が高いという報告がある。
炭酸リチウム<炭酸ナトリウム<炭酸ルビジウム<炭酸セシウム

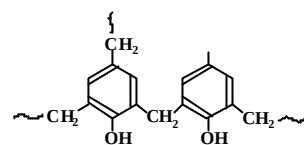
②溶媒の検討

アルコールの効果は僅かで，溶媒と触媒の組み合わせで効果が異なる。

③最適分解条件，温度依存性，圧力依存性の検討

④ 350 ～ 380 °C，25MPa で完全分解・繊維回収例がある。

フェノール樹脂 FRP (No.2) は，目視では樹脂全体は分解できていないが，有機相には，フェノール類モノマーが多く検出されている。



フェノール樹脂の化学構造

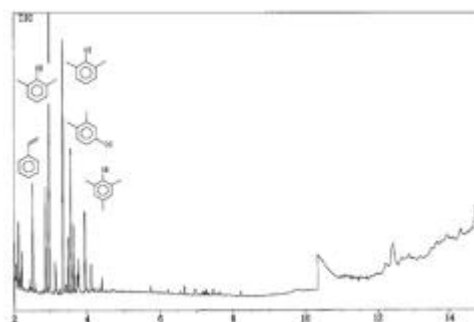


図 1 1 No.2 の GCMS スペクトル

フェノール樹脂は，文献によると水での分解や酸化剤の併用でも分解は困難で，メタノールで分解したという報告があるだけである。アルカリ塩 (NaCO₃) や KOH + メタノールの添加，高温で分解が促進されることが報告されており，今後分解収率を上げるための課題である。

不飽和ポリエステル樹脂 (No.3 ～ No.5) は，不飽和脂肪酸（無水フタル酸，無水マレイン酸など）と 2 価アルコール（エチレングリコールなど）との縮合反応によって得られ，さらに不飽和ポリエステル中の二重結合に架橋用スチレンモノマーをビニル共重合して三次元架橋させた樹脂である。

不飽和ポリエステル樹脂は，超臨界反応による加水分解によって，三次元構造のエステル結合が切断されて熱可塑化し，熱分解が進行して分解すると考えられている。したがって構成成分であるスチレンモノマー，スチレンオリゴマー，芳香族炭化水素などが生成している。No.3 については，反応後のガラス繊維に付着している未分解マトリックス樹脂があり，完全分解が課題である。

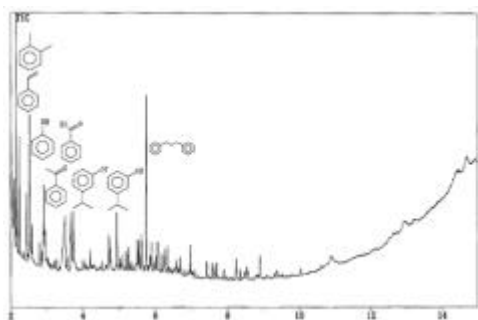


図1 2 No.3 の GCMS スペクトル

No.4 および No.5 についても、No.3 同様の分解反応が確認できた。

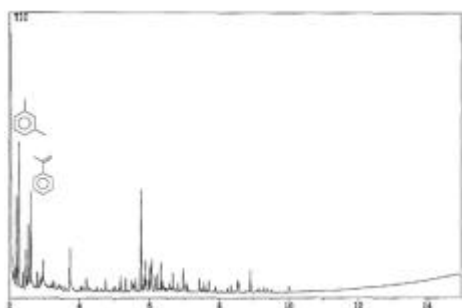


図1 3 No.4 の GCMS スペクトル

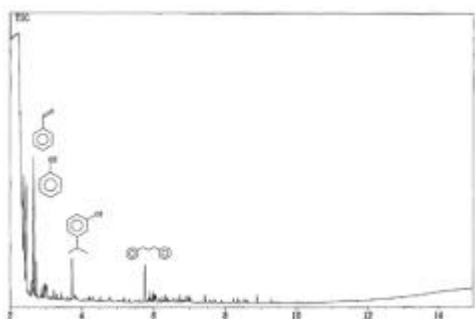


図1 4 No.5 の GCMS スペクトル

不飽和ポリエステル樹脂 FRP での課題は、380℃、5 分で完全分解した例もあり、完全分解するための最適分解条件、温度依存性、圧力依存性を検討することである。

参考までに、表5に超臨界反応後の、水および溶媒（トルエン）不溶の固形物回収率を示す。

表5 超臨界反応後の水・溶媒不溶固形物回収率

試料	反応前 (g)	反応後 (g)	固形物回収率 (%)
No.1	2.0027	1.3640	68.1
No.2	1.1355	0.5619	49.5
No.3	1.3605	0.9808	72.1
No.4	1.4736	—	—
No.5	1.1486	0.0203	1.8

2. 3. 3 まとめ

5種類の FRP 廃棄物を用いて超臨界水反応を行った結果、マトリックス樹脂の種類によって、分解速度が異なることを確認した。

今後、反応温度、圧力、反応時間と分解速度との関係、残渣成分を詳細に調べ、それぞれの効率的な分解条件を探る予定である。また、フェノール樹脂など難分解樹脂については、過酸化水素、アルカリ、アルコールなどの添加による分解促進効果も併せて調べる予定である。

なお、反応後に得られたタール状生成物を回収するためトルエンを使用した。分析上問題があり、マトリックス樹脂構成成分と同じ構造を持たない他の溶媒に切り替えることが必要である。

謝辞

この研究を実施するにあたり、ご指導いただいた滋賀県立大学田中皓教授、徳満勝久講師、静岡大学佐古猛教授、岡島いづみ氏に深謝いたします。

文献

2.1 含浸重合関係

- 1) 石川英章，幡谷尚宏，澤口孝志，星徹，室賀嘉夫，萩原俊紀，矢野彰一郎，超臨界二酸化炭素流体中でのメタクリル酸メチルの含浸・重合による PE/PMMA ハイブリッドの創製，*Chemical Society Preprint*,1 H5-47 (2005)
- 2) 澤口孝志，室賀嘉夫，幡谷尚宏，石川英章，星徹，森田敏夫，竹島徹，萩原俊紀，越智健二，矢野彰一郎，超臨界二酸化炭素流体を利用した PE/PMMA ブレンドの創製，A209，*化学工学会*(2005)

2.2 ナノシリカ関係

- 3)新田晃平, 飛鳥一雄, 岩田奈穂子, 河村幸伸, 劉柏平, 寺野稔, ポリプロピレン系ナノコンポジット表面が及ぼす結晶化挙動への影響, B314, 化学工学会(2005)
- 4)飛鳥一雄, 劉柏平, 寺野稔, 城座慎一郎, 河村幸伸, 新田晃平, イソタクチックポリプロピレンによるシリカナノ粒子の表面修飾とナノコンポジットへの応用, 2Pd120, *PolymerPreprints,Japan* Vol.54,No.1(2005).
- 5)住野健一, 飛鳥一雄, 劉柏平, 寺野稔, 河村幸伸, 新田晃平, 各種シリカを用いたポリプロピレン/シリカナノコンポジットの劣化挙動解析, 3Pd056, *PolymerPreprints,Japan* Vol.54,No.1(2005).

2.3FRP 廃棄物関係

- 6)倉谷朋宏, 友永文昭, 山田和男, 上村明男, 超臨界アルコールを用いた廃 FRP の化学的完全分解, *Chemical SocietyPreprint*,1H3-45(2005)
- 7)佐藤修, 石川尚子, 新井邦夫, 白井誠之, 亜臨界および超臨界水中でのポリエステル分解, 2PA-133, 化学工学会(2005)
- 8)岡島いづみ, 山田和男, 菅田孟, 佐古猛, 亜臨界～超臨界水を用いたエポキシ樹脂および CFRP の分解, 化学工学論文集, 第 28 巻, 第 5 号(2002)
- 9)岡島いづみ, 佐古猛, 高温高压水による複合プラスチックのケミカルリサイクル, 2X17, *Polymer Preprint,Japan* Vol.53,No.2(2004)
- 10)菅田孟, 永岡昭二, 大竹勝人, 佐古猛, 超臨界流体を用いた繊維強化プラスチックの分解, 高分子論文集, Vol.58,No.10,pp.557-563(Oct.2001)
- 11)笠森正人, 松井宏純, 井上智実, 宮野靖, 中田政之, 佐古猛, CFRP の熱水による分解, E209, 化学工学会(2001)
- 12)笠森正人, 森純人, 宮野靖, 中田正之, 佐古猛, CFRP の熱水による劣化の時間及び温度依存性, 46FRP CON-EX2001
- 13)長安孝明, 大林弘, 山崎斉, 高橋俊也, 天本一平, 富安博, 藤井靖彦, 池田泰久, 原田雅幸, 超臨界水による難分解性物質の分解, 日本原子力学会「2001 秋の大会」
- 14)大勝靖一, 柴田寛, 一寸木一徳, 超臨界水を用いた廃プラスチックリサイクルの基礎的検討
- 15)前川一誠, 柴田勝司, 岩井満, 遠藤顕, 常圧溶解法による FRP リサイクル技術, 日立化成テクニカルレポート, No.42(2004-1)
- 16)FRP 再資源化・処理システムガイドライン, (社)強化プラスチック協会 FRP 再資源化・処理システム委員会(H8.3)

有害物質捕集高分子材料の開発

繊維・有機環境材料担当 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、近年報告されている、「刺激応答性高分子」の合成法を応用して、種々の置換基を導入した高分子を合成し、モデル物質に対する吸着性能評価を行った。同時に、合成した高分子を種々の基材に固定化する研究を行い、固定化条件等を検討した。

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。その基本コンセプトは「シーケンシャルユース」。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集・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、捕集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集・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）。

2. 新規高分子吸着剤合成法の検討

近年、種々の外部刺激に応答し、自己組織化する合成高分子が報告されている。このような高分子を得る方法の一つとして、リビングカチオン重合がある。元となるカチオン重合は、様々な重合系の中で、最も古くから研究されている重合法の一つであり、利用可能なモノマーの種類も多いなどアドバンテージとなる点も多い。しかし、得られるポリマーの構造や分子量を制御することが困難であるため、工業化されている材料は少ない。そこで、カチオン重合におけるリビング系の可能性を検討し、その有用性が明らかにされてきた。その結果、元来活性ではあるが非常に不安定な生長炭素カチオンを安定化する方法を見だし、構造や分子量を制御することが可能となっている。

大阪大学大学院理学研究科の青島教授らはリビングカチオン重合を利用することにより、様々なブロック・グラフトコポリマーや、わずかな熱や pH の変化を感じて高感度に系全体が自己組織化する新しいタイプの高分子が合成できることを報告している¹⁾。典型的な例として、ブロックコポリマーが報告されている。この種のブロックコポリマーの水溶液を昇温させると、比較的硬い透明な物理ゲルが生成する。このゲルは熱可逆性を有し、例えば 20 °C 以下では元の低粘度溶液に戻る。これらの変化は極めて高感度であり、昇温／降温に対し可逆的に何度でも繰り返し起こる。また、代わりに異なる相分離温度を有する感熱応答性セグメントを用いると、ゲル化温度を容易に設計することもわかっている¹⁾。

このリビングカチオン重合を応用し、目的物質の捕集を行う置換基を導入することなどにより、有害物質を捕集、回収できる捕集剤を合成できる可能性を見いだすことができる。つまり、図 1 に示すように、ある特定の物質を捕集（吸着）した後、刺激（例えば、熱や光）を与えることにより、捕集剤自体が、崩壊もしくは収縮し、捕集物質を放出するような、新規の捕集剤を合成できる可能性がある。

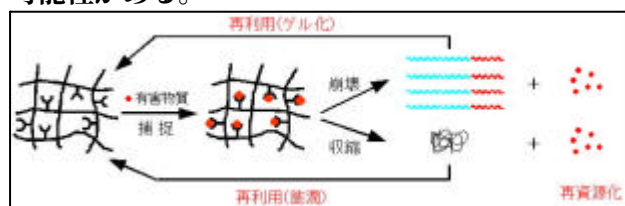


図1 有害物質捕集のイメージ

3. 結果と考察

3-1. 刺激応答性ブロックポリマーの合成と金属捕集

3-1-1. 刺激応答性ブロックポリマーの合成

図2の反応スキームに順い、疎水性基であるイソブチルビニルエーテル（IBVE）とカルボキシ基に変換可能な側鎖をもつ 4-[2-(ビニロキシ)エトキシ]安息香酸エチル（EVEB）、感熱応答性基であるメトキシエチルビニルエーテル（MOVE）

のトリブロックコポリマー（(IBVE160-*r*-EVEB40)-*b*-MOVE400）を合成した。

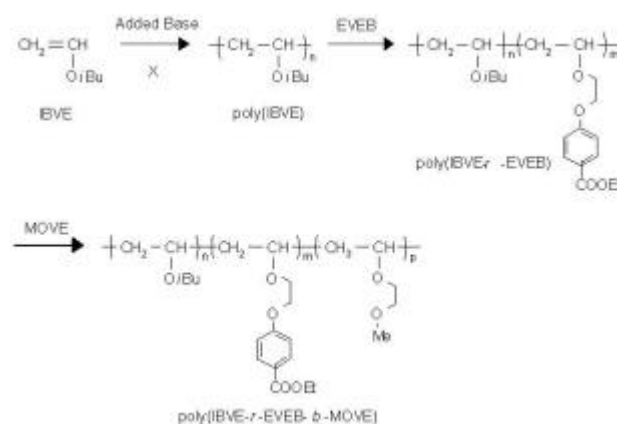


図2 合成スキーム

合成したポリマーの GPC 曲線を図3に示す。IBVE と EVEB のランダム共重合が終了した時点で、MOVE を加えたところ、反応が定量的に進行了。分子量分布が若干広めではあるが、構造制御されたトリブロックコポリマーを得ることができた。

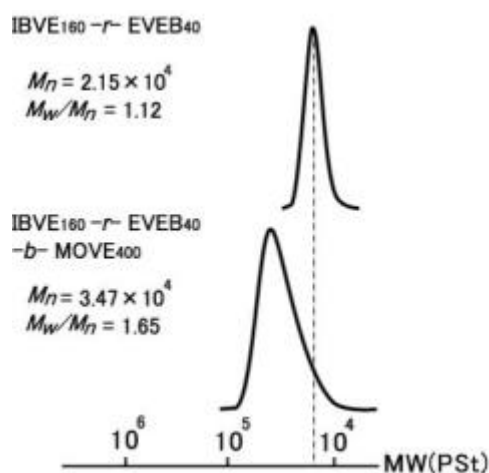
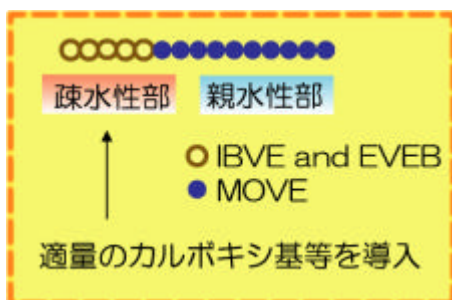


図3 トルエン中、0℃で合成したトリブロックコポリマーの GPC チャート；[IBVE]₀ = 0.8 M, [IBVE 酢酸付加体]₀ / [エチルアルミニウムセスキクロライド]₀ = 4 / 20 mM, [酢酸エチル] = 1.0 M, IBVE/EVEB/MOVE = 4/1/10（モル比）

3-1-2. 加水分解によるカルボキシ基化

得られたポリマー中の EVEB の側鎖を加水分解し、カルボキシ基に変換するために、このポリマーを DMSO に溶解し（1 wt%）、NaOH を適量加え、30 °C で攪拌した。1 日以上攪拌した後、HCl 水溶液を用いて中和した。中性を確認後、

DMSO、水を 70 °C減圧でエバポレートした。さらに過剰に含まれる塩化ナトリウムを脱塩するために、得られた生成物を水に溶解し、セルロースチューブ(分画分子量：約 12,000 ～ 14,000)を用いて、Milli-Q 水により 3 日間透析した。透析後の水溶液を減圧でエバポレートし、減圧乾燥させ、ナトリウム塩型のポリマーを得た(図4)。また、加水分解が完全に進行し、カルボキシ基が定量的に導入されたポリマーが得られたことを、¹H NMR により確認した。



<合成ポリマーのイメージ>

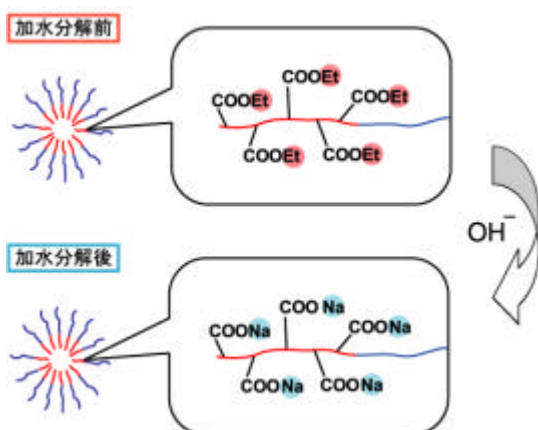


図4 EVEB の側鎖の加水分解

得られたポリマーを水に溶解させようと試みたが、膨潤する程度で完全には溶解しなかった。そこで、図5に示す操作により、ポリマー溶液を得た。



図5 ビンガム法による溶液の調整

3-1-3. 合成ポリマーによる金属捕集

このようにして得た溶液を用い、金属の捕集実験を行った(図6)。金属には 100ppmに調整した CuSO₄ 水溶液(室温)を用いた。その結果を図6に示す。水溶液を 80 °Cで攪拌すると、ポリマーは感熱応答を示し、3 時間後に完全に凝集沈殿した。凝集物は水色を呈しており、Cu がポリマー中に捕集されていることを示す(このときの上澄み水溶液中の Cu の濃度は 3ppm)。これはポリマーの疎水部中のカルボキシ基が Cu²⁺を捕捉したためであると思われる。

また、カルボキシ基は pH 応答性を有しているため、凝集沈殿したポリマーを取り出し、少量の酸性水溶液中加入し、室温で攪拌することにより、Cu²⁺イオンを可溶化、濃縮することができた。さらに、再び 80 °Cにすることにより、Cu²⁺イオンを捕集せず、ポリマーのみ凝集沈殿することが確認できた。

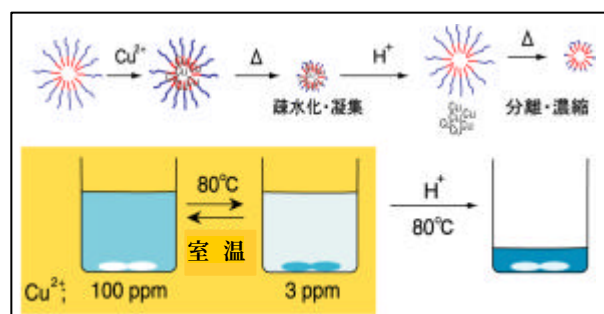


図6 IBVE₁₆₀-*b*-EVEB₀-*r*- MOVE₀ の 1.0wt%水溶液による Cu²⁺ (初期濃度 100ppm) の捕集、回収；室温、80 °C

このように、精密合成により、目的物質を捕集する官能基をミセル内部に持たせることで、ミセル中への目的物質の取り込みが可能であることがわかった。また、刺激(熱、pH)による「捕集・回収」が容易であり、樹脂(捕集剤)自体のリサイクルも可能であることがわかった。

しかし、官能基を適当に選択する必要があること、また、溶液に可溶な状態では、捕集剤として扱いにくいこと、という点を今後の検討課題とする必要がある。

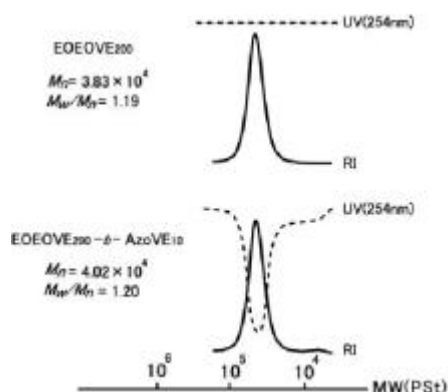


図9 トルエン中、0℃で合成したジブロックコポリマーのGPCチャート；[EOEVE]₀ = 0.8 M, [IBVE 酢酸付加体]/[エチルアルミニウムセスキクロライド]₀ = 4/20 mM, [酢酸エチル] = 1.0 M, EOEVE / AzoVE = 40 / 1(モル比)

3-2-3. 種々の汎用樹脂表面への固定化

合成したブロックポリマーを用い、種々の汎用樹脂への固定化を試みた。樹脂はPSt、PET、PE、PPのフィルムを用いた。これらを、合成したポリマーの0.1wt%メタノール溶液に1分間ディッピングさせた後、メタノールで洗浄した。洗浄液のUV吸収測定を行い、254nmにおける吸収がみられなくなるまで洗浄を行った。その後、室温で乾燥させた。

評価方法は Analytical Technology Inc. DCA-322 動的接触角装置を用い、接触角の評価により行った。合成ポリマーがアゾ基により固定化されていれば、その表面は親水性であると思われ、接触角に変化が見られる（室温付近）。固定化している量が多いほど、その変化量も大きくなると思われる。その結果を図10に示す。

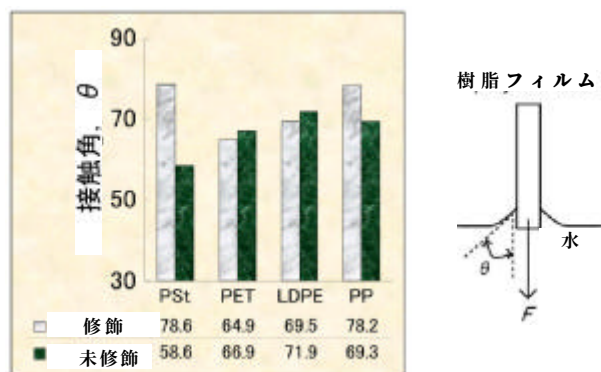


図10 EOEVE₂₀₀-b-AzoVE で修飾した種々の汎用樹脂フィルムによる動的接触角測定：室温 (EOEVE の相転移温度：41℃(LCST)) 濡れ媒体：水、降下速度：20 μm/秒

結果、PET と PE に関しては合成ポリマーでの修飾前後において、変化は見られなかった（色がほとんど付かない）。PSt と PP においては、修飾前後で変化が見られた（橙色に着色される）。つまり、PSt と PP は比較的表面修飾されやすいということがわかった。

次に、合成ポリマー中のアゾ基数と固定化の影響について調べた。樹脂フィルムは PSt を用いた。その結果を図11に示す。

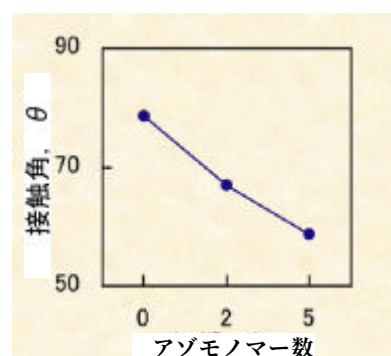


図11 poly(EOEVE-b-AzoVE)中に導入したアゾモノマー数と接触角の関係；室温、ポリスチレン

この結果より、合成ポリマー中に含まれるアゾ基数が多いほど、接触角が小さくなることがわかる。つまり、固定化されたポリマーが多いことを示していると思われる。ただ、最適なアゾ基数については今後、検討が必要である。

3-2-4. 熱刺激による樹脂表面の疎水性変化

表面修飾された PSt フィルムに対し、熱刺激によるフィルム表面の疎水性変化を観察した。結果を図12に示す。

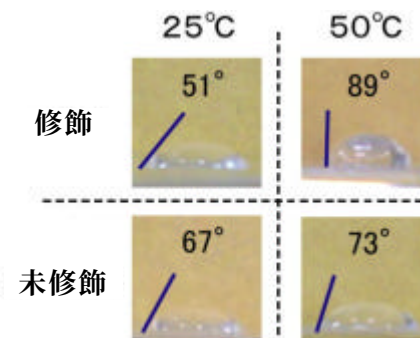


図12 樹脂表面における水滴(5.0μL)の熱応答挙動：EOEVE₂₀₀-b-AzoVE で表面修飾したポリスチレンフィルムにおいて；25℃、50℃

図12より、表面修飾されていないフィルムについては、温度刺激を与えても、水滴の形状に変化はないが、表面修飾したものについては、EOEOVEのLCST型相分離温度(41℃)以下で、フィルム表面が親水性であるため、水滴角が小さく、LCST型相分離温度(41℃)以上では、表面が疎水化し、水滴角が大きくなることがわかる。つまり、温度刺激によりフィルム表面の疎水性(親水性)をコントロールできることがわかった。

5. まとめ

リビング重合により、構造を制御したポリマーを合成することにより、物質捕集材料として応用できることがわかった。また、刺激応答性能を持つようにポリマー設計することで、刺激のスイッチングを利用し、捕集、濃縮、回収が可能であることもわかった。

本研究で行った「金属捕集」については、そのポリマーの合成の煩雑さ、基材への固定化ができていない等の理由から、より検討が必要である。

「有機低分子捕集」については、捕集能を示す熱応答性ポリマーを樹脂表面に固定化するためにアゾ基は必須であるが、アゾ基の数と捕集能との関係は詳細に検討できていない。また、他の汎用樹脂での検討、詳細な吸着能評価なども含め、合わせて今後の課題とする。また、本表面修飾法は、容易に樹脂表面を改質することができるため、捕集剤への利用に限らず、他への応用も含め、検討を行う予定である。

本研究は滋賀県地域結集型共同研究事業(H15～H19)の一環として行っているものであり、大阪大学理学部、青島教授の指導のもと、滋賀県産業支援プラザ、上坂主任研究員との共同研究による成果である。

文献

1) S. Aoshima, K. Hashimoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2001,39,746.

2) 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

健康衛生繊維製品の開発支援研究

—機能性表面反応材料の加工技術に関する研究

消臭繊維加工の開発—

能登川支所 谷村 泰宏

活性炭を用いた消臭機能加工を検討した。その結果活性炭に前処理を施すことで従来加工方法に比べ消臭効果が向上する加工方法を開発することが出来た。

1. はじめに

健康福祉に関連した介護現場では、臭いに関する苦情が寄せられ、効果的な消臭商品が望まれている。その中で比較的安価な活性炭を用い、後加工の出来る商品について検討を行った。

2. 接着樹脂量の検討

接着樹脂の使用量を減少することで、活性炭を覆う樹脂皮膜を薄くし、活性炭を露出させることで、表1の条件で配合した試料を用い、それぞれのガス吸着効果を見た。

・捺染糊材：

使用薬剤

接着樹脂：X508〔アクリル系〕
(村山化学研究所)

基材：FOR-35 消泡剤 (//)
：NA-3、NB 乳化剤 (//)
：その他 (//)

活性炭：活性炭素 粉末
(和光純薬工業)
(アセトアルデヒド吸着量
126mg/g センター調べ)

・試料調整 (捺染糊材)

単位：g

試料名	5	2	0.5	0.2
基材	5	8	9.5	9.8
接着樹脂	5	2	0.5	0.2
活性炭	1	1	1	1

表1

・加工条件

加工布：綿金巾 (20×12 cm)

捺染：捺染糊 3 g

80メッシュスクリーン

ゴムスキージによる手捺染

熱処理：140℃ 20分処理

・測定

ガス：アセトアルデヒド+窒素ガス
1リットル

方法：ガス検知管法 (ガステック)

・結果

結果は図1に示すとおりで、予想通り樹脂が少ない方が短時間で吸着効果が認められた。しかし、活性炭に対する接着樹脂の量が少なくなると、皮膜強度が弱くなり、耐洗濯試験を行った結果、5%以下では樹脂の剥離が認められ、実用性に欠ける結果となった。

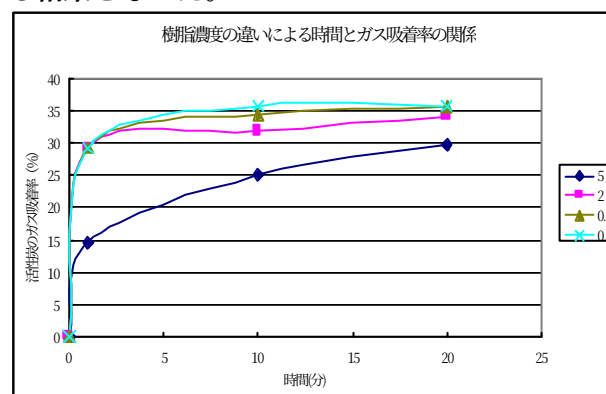


図1 樹脂濃度の違いによる時間とガス吸着率の関係

3. 減量加工の検討

繊維の内部に練り込んだ二酸化チタン触媒を表面に出す減量加工からの発想で、接着樹脂の減量化を検討した。ただ、できる限り薬剤を使用したくないのと、簡単な設備で出来る事を考え、水と物理的な洗いにより加工出来る以下の薬剤用い、表2の条件で配合し作成した試料で検討を行った。

・使用薬剤

ハイゾール DEN-30（林化学工業）

他は2. 1と同じ

・試料調整（捺染糊材）

単位：g

試料名	ブランク	2g	4g
基材	8	6	4
接着樹脂	2	2	2
ハイゾール	0	2	4
活性炭	1	1	1

表2

・加工条件

加工布：綿金巾（20×12）

捺染：捺染糊3g

80メッシュスクリーン

ゴムスキージによる手捺染

熱処理：100℃ 20分処理

（但し ブランクは140℃ 20分処理）

↓

洗濯機 普通強さで12分

↓

140℃ 20分処理

・測定

2. 1と同じ

・結果

減量加工により塗布炭素あたりの効果が落ちた。見かけの色が薄くなった事より、活性炭が脱落したと思われる。これにより吸着量が減ったものと思われる。

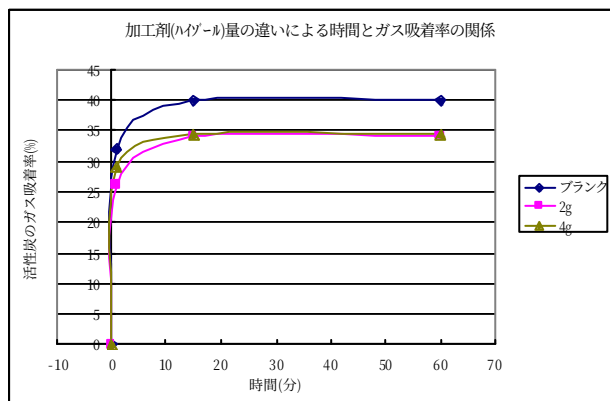


図2 加工剤（ハイゾール）量の違いによる時間とガス吸着率の関係

4. 活性炭前処理の検討

活性炭の周りを覆う接着剤に、活性炭に通じる微細な通気口を作る方法を検討し、活性炭そのものに水分を吸収させバインダーに混入し、表3の加工の熱処理で活性炭中の水を水蒸気として発生し、バインダーに穴を開ける方法を考案した。

・活性炭前処理方法

活性炭を5倍量の水に溶かし（分散）、煮沸20分処理後、室温で1昼夜放置。

・試料調整（捺染糊材）

単位：g

試料名	水処理なし	水処理あり
基材	8	4.27
接着樹脂	2	2
水処理活性炭水		3.73
活性炭	1	1

表3

・加工条件

加工布：アルミ箔（20×12）

捺染：捺染糊3g

80メッシュスクリーン

ゴムスキージによる手捺染

熱処理：140℃ 20分処理

・測定

2. 1と同じ

・結果

結果は図3に示すとおり、前処理をすることで初期吸着速度、トータル吸着量共に効果が認められた

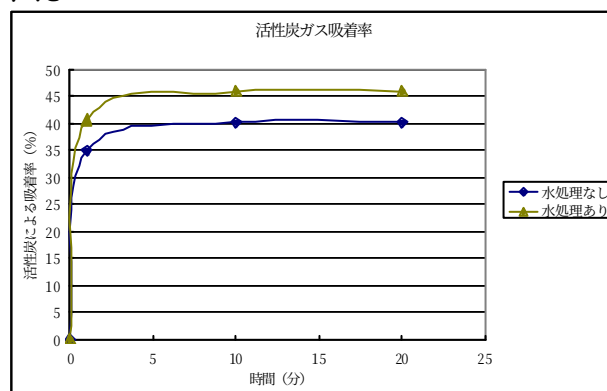


図3 活性炭前処理（水処理）によるガス吸着量の違い

・顕微鏡観察

前処理したものしないものについて電子顕微鏡を用い拡大観察を行ったところ、図4～7に示すとおりであった。水処理したことで表面の炭素粒

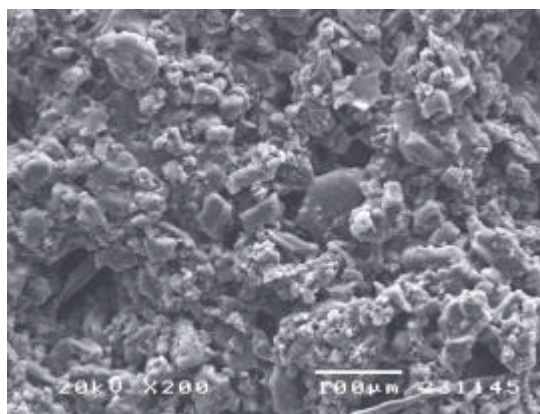


図4 水処理なし (×200)

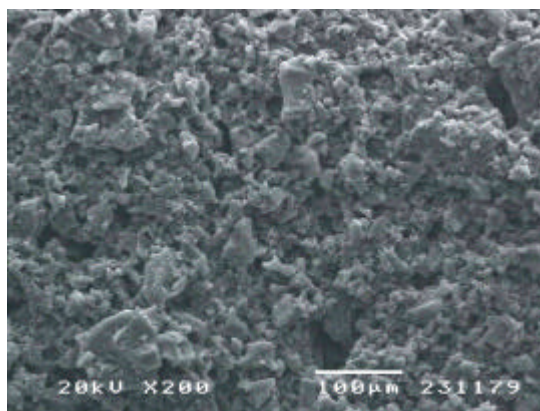


図5 水処理あり (×200)

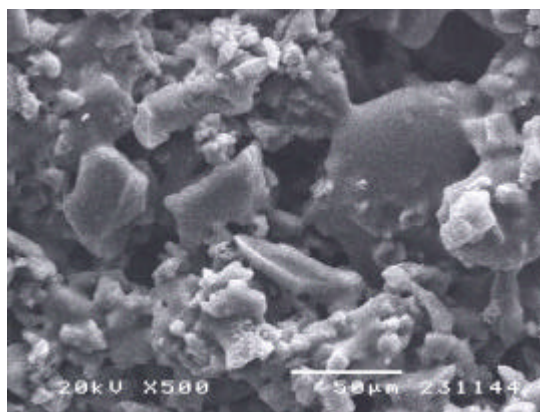


図6 水処理なし (×500)

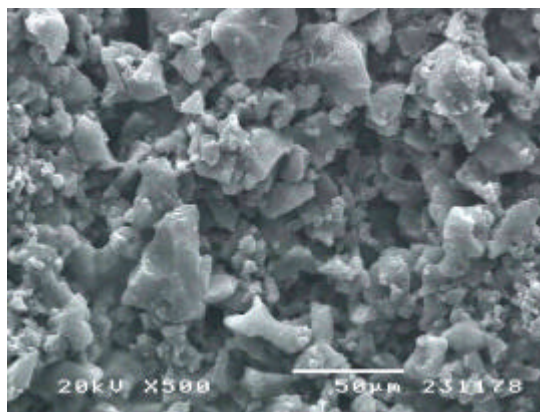


図7 水処理あり (×500)

子ができあがった様な形態になり、粒子間の空間が大きく見受けられる。活性炭表面には接着剤で被覆されているが、被覆された活性炭粒子全体が空気に接する面積が増え、活性炭のガス吸着できる表面積が大きくなったと考えられる。

5. まとめ

以上の結果から、活性炭に水で前処理を施すことで、吸着効果が改善されることがわかった。

今後、この技術を他の薬剤等にも応用していきたい。

ヨシ繊維材料の開発

能登川支所 浦島 開

「滋賀県琵琶湖のヨシ群落の保全に関する条例」には、ヨシを守る、ヨシを育てる、ヨシを活用するという3つの項目がうたわれている。そこで、ヨシの活用方法について検討した。ヨシの爆砕処理による繊維化を試み、わたの試作や性質について調査した。

1. はじめに

琵琶湖のヨシは水質保全や生態系の観点から重要な役割を担っていて、屋根材や簾などとしての利用だけでなく生活の中で様々な活用されてきた。ところが近年は、ライフスタイルの変化や海外からの輸入品によりその用途が限られてきている。

一方、同じイネ科の植物でありセルロース繊維を含んでいる竹は、研究が進み繊維を取り出すことに成功している。爆砕処理によって特徴的な機能も見つけられている。

今回ヨシを爆砕処理し繊維化を行い、その性質を調査し、わたへの応用も検討した。

2. ヨシや竹の利用例

(1) ヨシの利用

昭和10年頃には、ヨシをパルプ化し人絹が製造されていたが、特に滋賀県では琵琶湖の水を利用して人絹の生産が盛んに行われていた。

(財)淡海環境保全財団等では、ヨシの利用の一環として、ヨシ紙を作成し名刺用として活用している。また、ヨシ繊維と麻を混織し強度のあるヨシ紙を作成し、これをスリット化し撚糸した紙糸(ペーパーヤーン)も作られている。これは寝装品としても販売されてきた実績がある。

また、ヨシを裁断し発酵させることにより土壌改良材、腐葉土として活用する実施例もある。

(2) 竹の利用

野村産業(株)は、竹を原料にしてセルロー

スレーヨン繊維を開発している。これはビスコース法等によって繊維化がされている。東レ(株)や倉敷紡績(株)などと共同で竹マークを制定し品質の維持を図っている。

また、日清紡績(株)は、ビスコース法によらずに、開繊、繊維化する方法を開発した。天然の抗菌性能があると言われている。

同志社大学の小泉教授は、爆砕竹繊維を使ってグラスウールと同等の特性を持った吸音材を開発している。

京都府中小企業技術センターの原口らは、竹繊維とポリ乳酸等による複合材料⁴⁾を試作し生分解性の評価を行っている。

3. 爆砕ヨシの作成と評価

(株)ヤスジマが爆砕装置を開発している。爆砕処理とは、高温と急激な圧力操作の処理を行うことである。この処理により木材や竹などの繊維化に成功している。ヨシの爆砕処理は徳島県のバン(株)に、ヨシの繊維化は池上機械(株)に依頼した。この両社は、爆砕竹の繊維化に実績がある。

爆砕処理によりヨシの組織が破壊され開繊が進むと同時に、うす茶色から褐色に変化する。また、特有の臭い(香り)を発するようになる。

3. 1. 製造工程

以下の条件で爆砕処理を行った(写真1)

170℃× 1分 1回

175℃× 35分 1回

175℃× 5分 2回

次の工程によりヨシを開繊した（写真2）

①ブレイキング

②カーディング



写真1 爆砕したヨシ



写真2 開繊したヨシ

3. 2. 性質

（1）ヨシ繊維

ヨシパルプ（写真3）やヨシ紙の繊維を観察すると表面に皺があり直径は5ミクロン程度である。爆砕ヨシ（写真4）を観察すると、表面は、パルプとは異なっている。繊維素だけでなく他の物質が付着している。直径は、細い部分で5ミクロン程度であるが、開繊されていない部分が多く太細の差がある。

（2）水分率

爆砕竹繊維が5%弱であるのに対し、綿とほぼ同じ8.0%であった。セルロース繊維であ

るレーヨンや麻の10%超に比べると少し低い。あるが、開繊されていない部分が多く見られる。

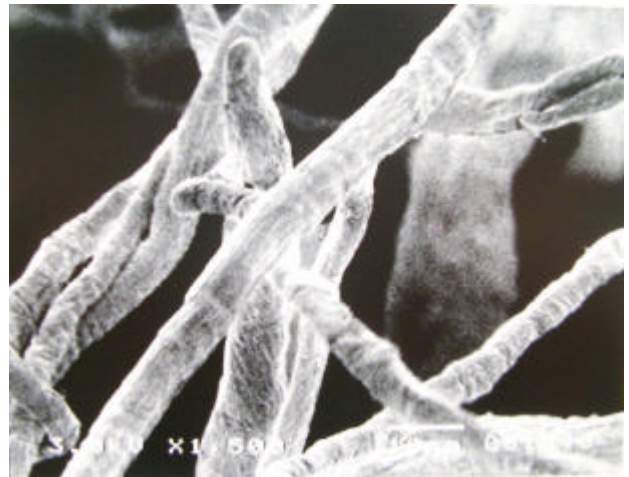


写真3 ヨシパルプの繊維

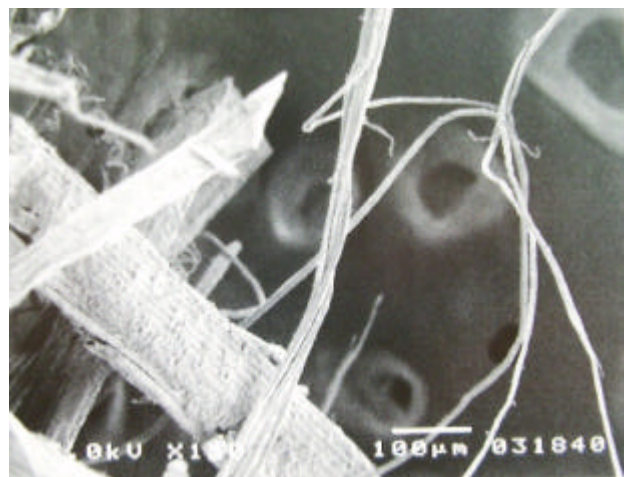


写真4 爆砕したヨシ繊維

（3）抗菌性

試験菌株 黄色ブドウ球菌

試験方法 JIS L 1902 定量試験

生菌数の測定法（混釈平板培養法）

試験結果 植菌数 [A] 1.5×10^4

無加工布菌数 [B] 5.8×10^4

殺菌活性値 2.9

静菌活性値 5.5

一般的に静菌活性値が2.2以上で効果ありとされていることから、抗菌性の効果が確認できた。

（4）消臭性

試験方法 （社）繊維評価技術協会消臭加工
繊維製品認証基準（検知管法）

試料 爆砕ヨシ 1 g
 ガス初期濃度 アンモニア 100 ppm
 測定時間 2時間後
 試験結果 減少率 99.6%

減少率70%で効果ありとされていることから、爆砕ヨシの消臭性能も効果ありと評価できる。

3. 3. ヨシわたの試作と評価

前述の爆砕ヨシと綿、ウールとの混綿を行いウェブを試作した（写真5）。混率は、爆砕ヨシを約50%とした。



写真5 爆砕ヨシと綿のウェブ

（1）ウェブ製造方法

ブレンダー→ホッパー→カーディング→クロスレーヤ

（2）通気性

試験方法 カトーテック（株）製（KES-F8-AP1）

試料重量 約8 g

表1 通気抵抗（r）

厚さ(cm)	6	3	2	1
綿	0.40	0.70	0.80	1.10
ヨシ/綿	0.30	0.40	0.50	0.60
ウール	0.20	0.30	0.30	0.40
ヨシウール	0.15	0.20	0.20	0.30

爆砕ヨシを混ぜることにより通気抵抗は下がり、綿よりウールわたの方が通気抵抗が小さい。標準厚さ（6 Cm）のわたを順次圧縮することにより通気抵抗は大きく上昇する。

（3）カビ抵抗性

試験方法 JIS Z 2911（繊維製品の試験・湿式法による）

表2の表示について

- （－）：カビの生育を認めない
- （±）：わずかに生育を認めた
- （＋～++++）：順次カビの生育が著しい
- （0）：菌糸の発育が認められない
- （1）：カビの生育は試料面積の1／3以内
- （2）：カビの生育は試料面積の1／3以上

表2 カビ抵抗性試験

	試料		
	爆砕ヨシ	ヨシ/綿	ヨシ/ウール
4日	－	＋	＋
7日	±	＋±	＋±
10日	＋	＋＋	＋＋
14日	＋±	＋＋＋	＋＋±
抵抗性表示	1	2	2

一般に抗菌加工のしていない天然材料は、カビに対する抵抗性が弱い。爆砕ヨシは、4日まではカビの生育が認められずその後も比較的抵抗性を示している。綿やウールと混ぜた試料は順次カビの生育が認められた。

4. まとめ

爆砕処理を行ったヨシ繊維は、衣料用繊維として活用して行くには難しい点がある反面、消臭性能等新たな効果が確認できた。爆砕ヨシ繊維は短いめ強度や太さが測定できなかった。そのため複合材料の強化材としての用途は不明である。今後は、この繊維の消臭性能などの機能をさらに調査することにより、性能を生かした応用展開を検討したい。

謝辞

バン（株）の谷氏、池上機械（株）の川崎氏には爆砕ヨシの作成に多大な協力をいただき感謝申し上げます。

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

ヨシおよび竹（モウソウ竹）を炭素化、賦活して活性炭を製造した。二酸化炭素を賦活ガスとして用いた。炭素化収率、組成を調べ、賦活条件（温度、反応時間）と細孔特性、吸着性能について検討した。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、収率は 24.0 %であった。一方、竹活性炭の BET 比表面積は賦活温度 900 °C、CO₂ 濃度 50 %、賦活時間 45 分の時、1150 m²/g となり、その時の収率は 43.8 %であった。

1. はじめに

有機系廃棄物を炭素化し活性炭を製造すると、重量で 1/10 程度の減量化ができ、吸着剤としての再利用が可能となる。これまで建設廃木材、プラスチックなど多くの有機系廃棄物などから活性炭を製造する試みがなされてきたが¹⁾⁻⁴⁾、近年の循環型社会への転換、原油の高騰などにより、身近な植物質由来の天然材料を原料とした活性炭の製造が試みられている。

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群生し放置され、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。

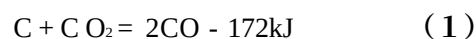
竹やヨシはイネの仲間に分類される植物であり、数年で成長することから、一定のスパンを持って利用できる天然材料である。

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⁵⁾⁻⁸⁾。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⁹⁾⁻¹⁰⁾。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¹¹⁾、850 °C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。

2. 実験

2-1. 炭素化处理

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 (1L/min) において 800 °C (昇温速度 10 °C/min)、15 分間処理した後、徐冷することにより炭素化处理を行った。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 °C で 2 時間乾燥させた後、測定した。

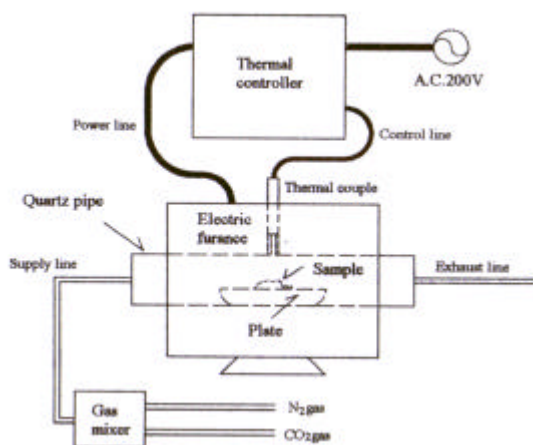


図 1 炭化炉の概略図

2-2. 賦活処理

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 850 ~ 1000 °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、30 分賦活処理を行った。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、 W_0 は活性炭の乾燥重量である。

2-3. 熱重量分析

竹およびヨシの熱分解挙動を熱重量/示差熱 (TG/DTA) 分析装置 (理学電機製, TG8120) を用いて、窒素雰囲気下で測定した (室温 ~ 800 °C、昇温速度 10 °C/min、800 °C 15 min 保持)。また、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 濃度を 50 % として、測定を行った。

2-4. 表面観察形態

炭素化物および活性炭の表面形態を走査型電子顕微鏡 (日立サイエンス製, S-3000N) を用いて観察した。

2-5. 元素分析

炭素化物に含まれる元素成分を、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、成分比率を求めた。

2-6. ヨウ素吸着性能

JIS K1474 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評価した。

2-7. 比表面積、細孔径分布測定

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 (ユアサアイオニクス製, 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 プロットから求めた。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 $D(\text{nm})$ は細孔構造が円筒型であると仮定して、比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ と全細孔容積 $V(\text{mL/g})$ から次式により算出した。

$$D = 4000V/S \quad (4)$$

また $10 \text{ \AA}$ 以下のミクロ孔領域の解析には、Horvath-Kawazoe 法を用いて計算した。

3. 結果および考察

3-1. ヨシ・竹からの活性炭の製造

表1 ヨシおよび竹の主成分 (%)

試料	セルロース	ヘミセルロース	リグニン	灰分
ヨシ	45.0	24.5	19.6	3.0
竹	40.1	22.4	22.1	0.9

表2 ヨシおよび竹の灰分組成 (%)

(a) ヨシ					
Mg	Si	P	S	K	Ca
2.7	71.5	0.3	6.8	15.2	3.5

(b) 竹							
Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca
1.7	2.3	5.3	4.2	3.7	0.4	77.0	5.4

表1にヨシおよび竹の化学組成および灰分を示す。それぞれの組成分析は木質化学実験マニュアルに基づいて行った。また、ヨシ・竹炭素化物中の炭素ならびに酸素を除く不純物の成分比を X 線マイクロアナライザーで測定して表2に示す。表2からヨシはケイ素、竹はカリウムの構成比率が非常に高いことが特徴的である。

ヨシおよび竹の TG 曲線を図2に示す。200 °C を超えたあたりから急激に分解し始めることがわかる。一般にセルロースの熱分解温度は 240 °C 以上、ヘミセルロースの分解温度は 180 °C 以上から始まるため¹²⁾、ヨシや竹の熱分解・炭素化には主構成成分である

セルロースおよびヘミセルロースが影響している

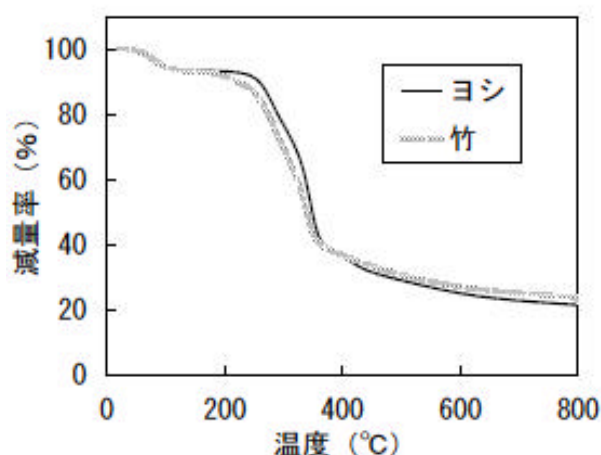


図2 ヨシおよび竹の TG 曲線

ことがうかがえる。またヨシ炭素化物の収率は 28 %、竹炭素化物の収率は 22 %であった。

表3 ヨシおよび竹活性炭の諸物性

	賦活温度 (°C)	収率 (%)	比表面積 (m^2/g)	全細孔容積 (mL/g)	平均細孔直径 (nm)	ヨウ素吸着量 (mg/g)
ヨシ	950	58.0	939	0.55	1.94	900
	1000	20.0	1018	0.55	2.17	980
竹	850	79.8	629	0.25	1.58	577
	900	62.9	949	0.41	1.72	975
	950	12.1	1000	0.41	1.65	900

賦活温度を 850 ~ 1000 °C で変化させて活性炭を製造した。このとき賦活反応を穏やかに進めるために CO_2 濃度を 50 % とし、賦活時間は 30 分とした。表3にそれぞれの活性炭の収率、BET 比表面積、細孔特性、ヨウ素吸着量を示す。収率は、賦活温度が高くなるほど減少し、比表面積はおよそ $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ に達した。今回、収率や比表面積などの経時的な賦活挙動を測定する上で、ヨシは 950 °C、竹については 900 °C を賦活温度とし、活性炭を作製することとする。

なお、標準的な市販活性炭の比表面積は $1000 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ヨウ素吸着量は $1000 \sim 1500 \text{ mg/g}$ 程度であることから¹³⁾、表3の値から判断して、ヨシや竹は活性炭の原料として十分な可能性をもつことがわかる。

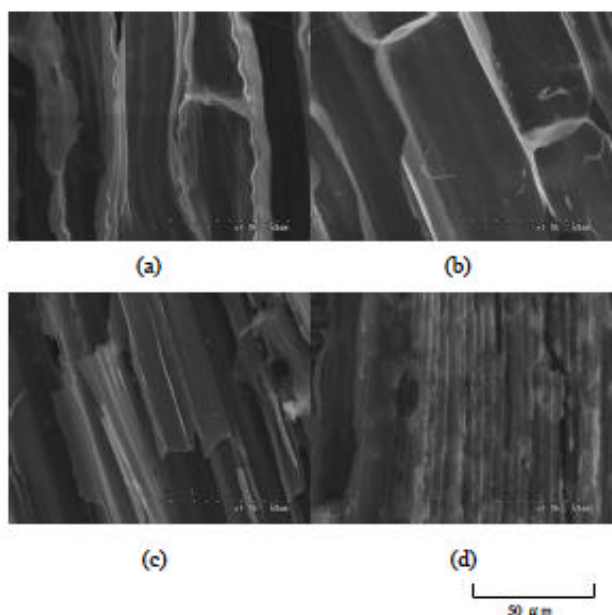


写真1 ヨシの SEM 写真

(a)炭素化物、(b)賦活 15 分、(c)賦活 30 分、
(d)賦活 60 分

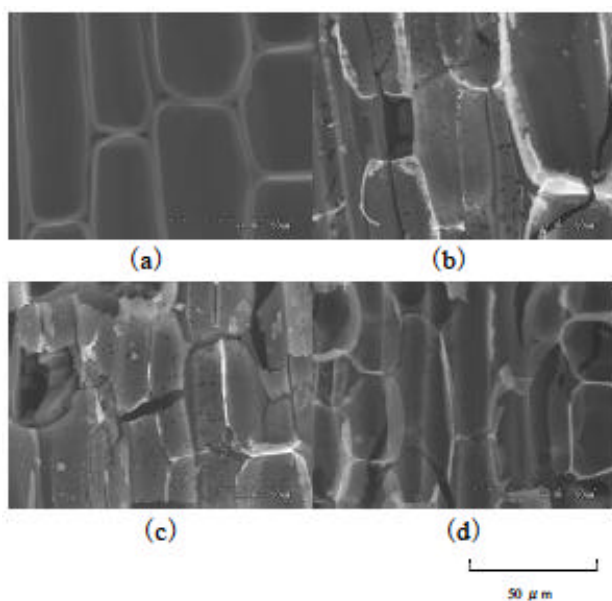


写真2 竹の SEM 写真

(a)炭素化物、(b)賦活 15 分、(c)賦活 30 分、
(d)賦活 60 分

それぞれの活性炭の賦活時間の影響を調べるために、賦活温度 900 °C、CO₂ 濃度 50 %において賦活時間を 5 ～ 60 分で変化させて処理を行った。写真 1 (a)-(d)にヨシ炭素化物、および賦活時間の異なる竹活性炭の SEM 写真を示す。同じく写真 2 (a)-(d)には竹の SEM 写真を示す。また、表 4 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。写真 1, 2 (a)では固相で炭素化するため、大きな収縮を生じるが基本的な細胞の形態が維持されていることがわかる。(b)-(d)において賦活が進行するにつれ、細胞壁が徐々に侵蝕され、孔の形成や消失が見て取れる。表 4 より比表面積は共に 45 分で極大を生じたことがわかる。比表面積に極大を生じるのは、過度の賦活の進行によって細孔の合一が生じるためと考えられる。また、ヨシや既報のピールかす活性炭と比較して¹⁴⁾、竹の特徴として表 4 から収率が大きく低下しても比表面積の低下が小さいこと、平均細孔径が小さく、賦活反応が進行しても大きく変化しないことが挙げられる。これらのことから、竹活性炭においては、ミクロ孔が効率よく形成されていることが示唆される。

表 4 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)	全細孔容積 (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

4. まとめ

ヨシおよび竹（モウソウチク）を用いて、CO₂ 賦活による活性炭の製造を行い、賦活条件と細孔特性、吸着性能を検討した。また、竹に含まれるカリウム成分の賦活工程への影響について検討した。

その結果、ヨシについては、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 の活性炭を得た。また、竹については、賦活温度 900 °C、CO₂ 濃度 50 %、賦活時間 45 分において、比表面積 1150 m²/g の活性炭を得た。一般的な活性炭の物性と比較して、ヨシや竹から

の活性炭の製造が可能であることがわかった。

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) K. Hayashi, I. Abe, S. Nakano, M. Kitagawa, K. Kitajima, *TANSO* **1984**[No.119]185[inJapanese].
- 2) H. Kitagawa, *Nippon Kagaku Kaishi* **7** (1974) 1336-1341[inJapanese].
- 3) M. Hirose, K. Kawawada, H. Aoki, H. Yanai, *Nippon Kagaku Kaishi* **1982** 709[inJapanese].
- 4) H. Hosoda, K. Arai, H. Ishibashi, Y. Noda, *Mokuzai Gakkaishi* **29**(1983) 175[in Japanese].
- 5) I. Abe, S. Iwasaki, K. Asami, J. Senda, *TANSO* **2003** [No.208]114-119[inJapanese].
- 6) I. Abe, S. Iwasaki, J. Maruyama, T. Ohe, T. Fukuhara, *Kagau To Kogyo* **75,7**(2001)331-333.
- 7) I. Abe, T. Hasegawa, Y. Shibutani and S. Iwasaki, *TANSO* **2004**[No.215]241-245[inJapanese].
- 8) S. Iwasaki, T. Hasegawa, K. Ohya, Y. Sibutani and I. Abe, *TANSO* **2005**[No.220]270-275[inJapanese].
- 9) S. Fjiwara, K. Sima and K. Ciba, *Bamboo J.* **20**(2003) 52-59[inJapanese].
- 10) S. ochimaru, K. Ohtani, K. Tomita and T. Minamide, *BambooJ.* **22**(2005)61-70 [inJapanese].
- 11) 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.
- 12) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄, 木材化学 下(1968) p.63, 共立出版.
- 13) I. Abe, J. Maruyama, T. Hukuhara, S. Iwasaki, *Kagaku To Kogyo* **74,9**(2000)442-447[inJapanese].
- 14) H. Wakisaka, H. Miyake, Y. Kawahara, *TANSO* **2005** [No.218]192-196[inJapanese].

繊維製品の快適性評価に関する研究 ―布団の形状による快適性への影響―

繊維・有機環境材料担当 石坂 恵
(株)ワタセ 辻 貴史

布団の快適性評価について、普通の形状の布団と形状の異なる布団（楕円形状、掛け・敷き布団一体型）を試料とし、健康な成人男性を被験者に生理面からの検討（終夜睡眠ポリグラフ検査・寝床内気候の測定）と心理面からの検討（OSA 睡眠調査・SD法による主観評価）を行った。その結果、睡眠に関する指標である睡眠深度と入眠潜時、OSA 睡眠感評価に有意差はみられなかった。しかし、SD法による主観評価では総合評価得点に有意差があり、寝具を評価する上で、睡眠だけでなく、心理的なよさ（楽しさ、安心感等）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、日本人の5人にひとり、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。

また、近年、県内企業において、形状の異なる布団が開発され、その布団について心理的な安心感や熟睡への効果等の客観的な指標を得たいという要望がある。

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。

平成16年度に予備調査として、布団の快適性評価について、形状の異なる布団（楕円形状、掛け・敷き布団一体型）である「みのむしふとん」使用者を対象に官能評価を行った。その結果、みのむしふとんの評価は全体的に高く、特に形の面白さと安心感や落ち着き感の評価が高かった。また、総合評価と特に相関が高い項目は、睡眠・生理・心理に関する項目であることが分かった。そこで、これらの項目について試験を行い、布団の形状の違いによる快適性の違いを比較し、何が快適性に影響を与えているか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法を提案することを目指した。

2. 方法

2.1 睡眠評価試験方法

素材が同じで形状が異なる2種類の布団を試料として、睡眠評価試験を行った。試料の詳細を図1、及び表1に示す。

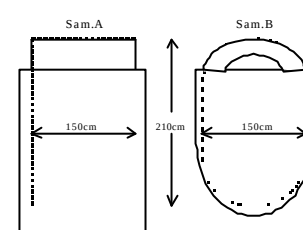


図1 試験試料形状

表1 試験試料の詳細

		Sam.A	Sam.B
名称		普通の形状の布団	みのむしふとん
形状		長方形	楕円形状 敷き・掛け布団一体型
サイズ	掛け布団	150×210cm	150×200cm
	敷き布団	120×210cm	120×200cm
素材	掛け布団	中綿 羽毛 1.4kg	羽毛 1.2kg
	敷き布団	中綿 綿100% 6.5kg	綿100% 5.5kg
	掛・敷布団	生地 綿100%	綿100%

生理的な評価として、終夜睡眠ポリグラフ検査を行い、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：7名（健康な成人男性（20～25歳））

実施期間：平成17年6月～8月上旬

実施場所：よしだ睡眠呼吸クリニック

(大阪市西区阿波座)

室内環境：温度20℃設定

(温度 18 ± 2℃ 湿度 60 ± 10 %)

試験方法：1日目 順応夜

2日目 本実験 (Sam.A or Sam.B)

3日目 本実験 (Sam.B or Sam.A)

Sam.A → Sam.B (4名)、Sam.B → Sam.A (3名)

その他：衣服（検査衣使用）と枕は統一した。

2. 1. 1 生理量評価方法

終夜睡眠ポリグラフ検査（脳波（4点単極誘導法）、呼吸、筋電図、心電図、酸素飽和度、体位、イビキ）は、よしだ睡眠呼吸クリニックに依頼した。

寝床内温湿度は、温湿度センサーを用いて、4点（肩付近、背中（敷き布団と人体間）、胸部（掛け布団と人体間）、足元）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、日常の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）と目覚めてすぐ記入にする「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、17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、デザイン項目〔①形（面白いー面白くない）②インテリア感（あるーない）〕、

睡眠前後の項目〔③ふとんに入ることが（楽しいー楽しくない）④手出し口、ポケットについて（便利ー不便）〕、身体項目〔⑤動きやすさ（動きやすいー動きにくい）⑥寝心地（良いー悪い）⑦扱いやすさ（便利ー不便）〕、睡眠項目〔⑧熟睡感（あるーない）⑨寝つき（良いー悪い）⑩寝心地（良いー悪い）〕、生理項目〔⑪保温性（あたたかいー寒い）⑫感触性（気持ちよいー気持ちよくない）〕、心理項目〔⑬嗜好性（好きー嫌い）⑭安心感（安心できるー不安）⑮落ち着き感（落ち着くー落ち着かない）⑯フィット感（あるーない）〕、総合評価〔⑰総合的に（良いー悪い）〕である。

第一印象と使用後の評価を比較するために、睡眠前と睡眠後に同様の評価を行った。ただし、睡眠前の評価項目は、睡眠項目（⑧⑨⑩）は除いた。

3. 結果および考察

3. 1 終夜睡眠ポリグラフ検査結果

図2に、睡眠深度経過図の一例を示す。Sam.A、Sam.Bともに、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睡眠のサイクルが繰り返される。

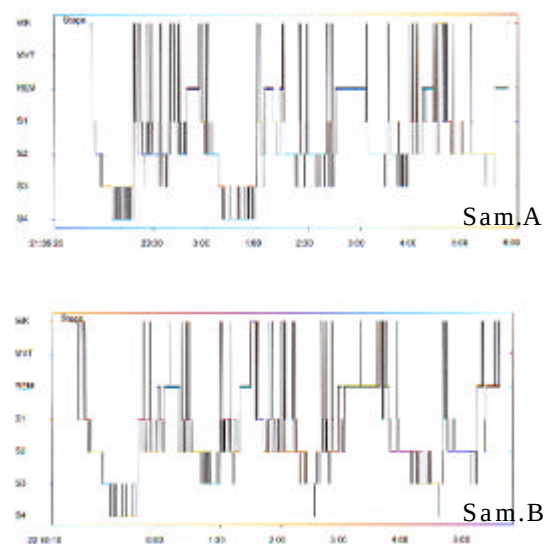


図2 睡眠深度経過図の一例 (Sub.1)

図3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 14.9 %、Sam.B は 15.9 %であり、有意差はなかった。また、REM睡眠について、21 ～ 31 歳の REM 睡眠出現率は 24.1 %といわれており²⁾、今回の平均値 Sam.A22.5 %、Sam.B22.2 %は、年齢相応に正常な睡眠が得られていたといえる。

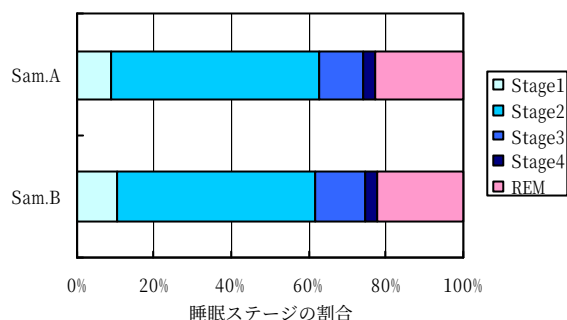


図3 平均睡眠深度割合

図4に入眠潜時（入床から寝付くまでの時間）を示す。入眠潜時に与える影響として、布団の違いによるものだけでなく、試験日の影響（試験への慣れ、その日の体調等）があることも考えられる。Sam.A から Sam.B に変わった人で、3 日目（Sam.B）の方が睡眠潜時が若干長くなっている人が多かったが、これは形状の目新しさの影響によるものと考えられる。全体的には、寝付くまでの時間の差は小さく、有意差はみられなかった。

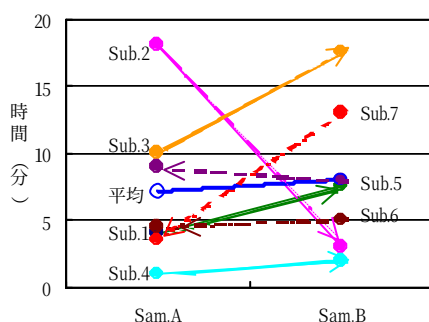


図4 入眠潜時

睡眠深度や入眠潜時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、異なる形状の布団（Sam.B）も、普通の形状の布団と同程度の睡眠を得ていることが分かった。

今回は素材を統一し、形状の違いの影響をみたが、形状の違いが睡眠に与える影響は少ないこと

が示唆された。

3. 2 睡眠感評価結果

図5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 0.4 ポイント低かった以外は、全ての因子で 2.3 ～ 5.1 ポイント高い得点であった。また、各被験者については、7 人中 4 人は Sam.A よりも Sam.B の方がよい評価を得ていたが有意差はなかった。これは終夜睡眠ポリグラフ検査の結果と一致している。

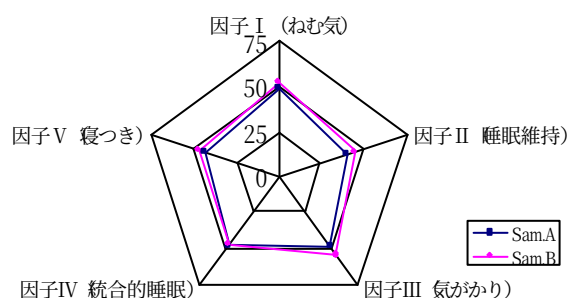


図5 OSA睡眠調査平均得点

3. 3 SD法による布団の主観評価結果

図6に、平均値のSDプロフィールを示す。平均得点の値が大きいほど肯定的な評価をしており、値が小さいほど否定的な評価を表している。Sam.B はインテリア感以外の全ての項目で 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。これは、昨年度のみのむしふとん使用者対象に行ったアンケート評価と同じ結果になった。特に、評価が高い項目は、総合評価、感触性（気持ちよさ）、寝心地、保温性、ふとんに入ることの楽しさであり、嗜好性や安心感、落ち着き感の評価も高くなっていた。

同じ素材を使用しているにも関わらず、気持ちよさ（感触性）が高く評価されていたことについて、雰囲気がい効果を与えているのではないかと推察される。布団に入ることの楽しさ、気持ちよさ、総合評価については有意差があり、形のユニークさからくる楽しさが総合的な評価に寄与していると考えられる。

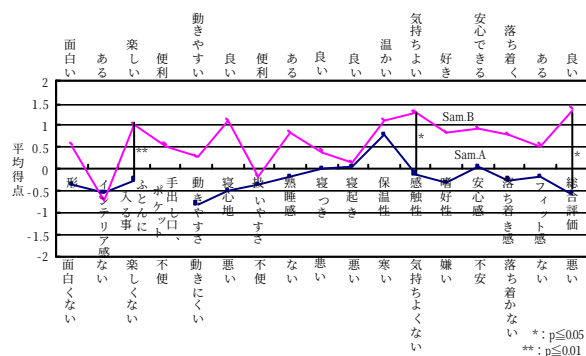


図 6 SD 法による主観評価

また、図 7 に睡眠前後の SD 法平均評価得点を示す。睡眠前と睡眠後の評価得点はほぼ同じ値であったが、Sam.B は睡眠前よりも睡眠後の総合評価得点が高くなっており、この項目については有意差があった。Sam.B は、普段使用したことの無い形状の布団であり、実際に使って寝てみるこ

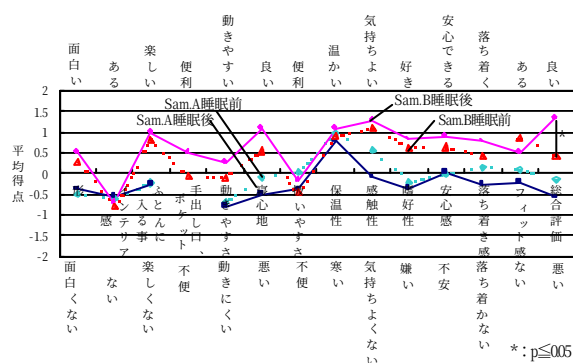


図 7 睡眠前後の SD 法平均得点

とで形状の違いによる効果を感じていたと思われる。

表 2 に、総合評価得点と各評価項目との相関係数を示す。相関係数が 0.6 以上だった項目は、形のおもしろさ、ふとんに入ることの楽しさ、動きやすさ、寝心地、熟睡感、感触性、嗜好性、安心感、落ち着き感である。形のおもしろさについては、前回のアンケートよりも高くなっていたが、これは今回対象としたのは若い世代の人であったため、新しい形が好意的に感じ取られていたことが推察される。同じ素材でありながら気持ちよさが異なって評価されていた感触性を含め、嗜好性、安心感、落ち着き感の心理的な要素の相関が特に高く、これらが総合評価に影響を与えていると考えられる。

表 2 総合評価と他の評価項目との相関係数

評価項目	相関係数	
	今回	H17.2
デザイン項目	形（面白いー面白くない）	0.73 0.33
	インテリア感（あるーない）	0.00 0.34
睡眠前後の項目	ふとんに入る事が（楽しいー楽しくない）	0.72 0.63
	手出し口、ポケット（便利ー不便）	— 0.31
身体項目	動きやすさ（動きやすいー動きにくい）	0.64 0.58
	寝心地（良いー悪い）	0.74 0.81
	扱いやすさ（便利ー不便）	0.44 0.51
睡眠項目	熟睡感（あるーない）	0.62 0.68
	寝つき（良いー悪い）	0.33 0.65
	寝起き（良いー悪い）	0.13 —
生理項目	保温性（温かいー寒い）	0.22 0.71
	感触性（気持ちよいー気持ちよくない）	0.87 0.65
心理項目	嗜好性（好きー嫌い）	0.78 —
	安心感（安心できるー不安）	0.73 0.75
	落ち着き感（落ち着くー落ち着かない）	0.81 0.76
	フィット感（あるーない）	0.30 0.65

3. 4 形状の異なる布団の寝床内気候について

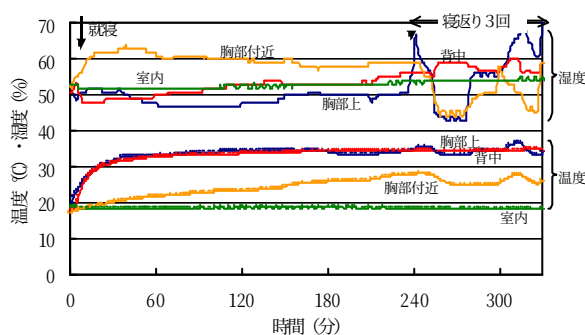
Sam.B の「みのむしふとん」の特徴の一つは、掛け布団と敷き布団がファスナーにより一体化していることである。このため、寝返りをうっても掛け布団がずれることはない。そこで、掛け・敷き布団一体になっている場合と掛け布団がはずれる場合との寝床内気候の変化について検討した。

図 8 に Sam.B についてファスナーを使用した場合と、ファスナーをはずし、掛け布団が寝返りによって自由に動く状態（普通の布団の場合と同じ）の寝床内温湿度変化を示す。

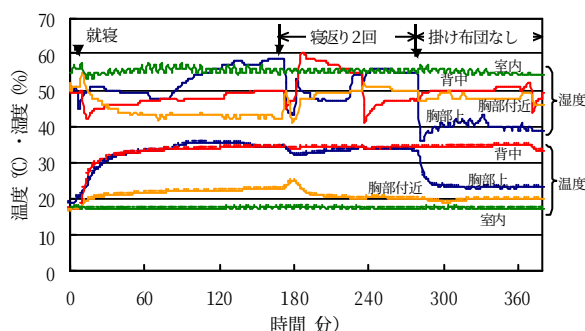
ファスナーの使用不使用にかかわらず、寝床内温度は、入床すると体温により急上昇を始め、やがて寝具は温められ、人体の皮膚面から発散される熱量と寝具から放出される熱量との間に balan

スが保たれる状態になり、床内温度も安定し、ほぼ恒常となる。寝床内湿度については、50 %付近で変動し、寝返りをすることによって、± 10 %程度の湿度変化が起きていた。ファスナーを使用していても寝返りによって温湿度変化が起っており、これは開口部からの空気の流れによるためと思われる。ファスナーによって掛け布団・敷き布団が一体化していても、寝返りをするにより、湿気がこもることはないことが確認できた。

また、掛け布団がない状態での寝床内気候（胸部）は、寝室内の温度付近まで下がる。健康な人の場合、寒ければ掛け布団をかけ直すが、子どもや体に障害がある場合、思うように直すことができないことがある。掛け・敷き布団一体化の布団は、そのような人を対象とした分野への利用が期待できる。



(1) Sam.B [ファスナーを使用した場合]



(2) Sam.B [ファスナーを使用しない場合]

図8 Sam.Bの寝床内気候

4. まとめ（寝具の評価についての提案）

寝具の快適さの評価について、布団は眠ることが目的であるため、睡眠が重視されることは当然である。しかし、今回の研究を通して、睡眠の評

価だけでなく心理的な要素を評価する必要性が考えられた。眠りにつくまでの時間など意識がある状態での良さも寝具を評価の上では必要だと思われる。また、その心理的なよさの評価方法として、SD 法による主観評価だけでなく、客観的に評価する方法（例えばリラックスした時によく出るとされるα波の測定等）も必要であると思われる。

今回の結果では、心理的な良さ（安心感、落ち着き感等）があった布団についても睡眠には影響がみられなかったが、睡眠に不満がある方への効果の有無を検証していくことが今後の検討課題である。

さらに、形状の異なる布団については、その特徴を活かした改良を進めていきたいと思う。

謝辞

この研究を実施するにあたり、ご指導いただいた滋賀医科大学宮崎総一郎教授、宝塚造形芸術大学大学院加藤力教授に深謝いたします。

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 ーPEGブレンドによるPLAの脆性改善、 PLA結晶性の分子量依存性についてー

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によるポリ乳酸（PLA）の改質に関する研究開発動向をまとめるとともに、柔軟ポリマーであるポリエチレングリコール（PEG）とのブレンドおよびリアクティブプロセッシングによる PLA 脆性改善について検討した。PLA / PEG 系への無水マレイン酸 / 過酸化物添加による PLA-g-PEG の *in situ* 合成を行い、引張破断ひずみが著しく向上することを見出した。また、リサイクル原料の分子量が結晶化特性に及ぼす影響を調査し、PLA 単体の結晶性が著しく変化する境界があることを見出した。

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。

また、リアクティブプロセッシング（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⁾。

さらに、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、耐衝撃性において劣っており、物性の改良が課題となっている²⁾。

現在の PLA 循環サイクルの一例として、図 1 にスキームを示す。図 1 より、PLA そのものへの機能性付与、および今後需要増が見込まれるリサイクル技術の向上が PLA の利用促進および有効活用につながり得ることが容易に予想される。

上記を踏まえ、本研究では、リアクティブプロセッシングを用いた PLA の改質に関する技術動向調

査をまとめた後、第一に PLA への機能性付与を目

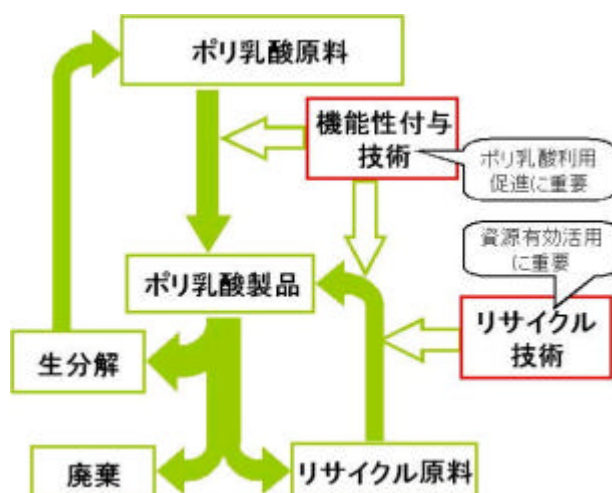


図1 PLA 循環サイクル例

的とし、リアクティブプロセッシングを PLA に適用することで新たな付加価値を有する新材料開発を行うため、柔軟ポリマー（PEG）とのブレンドおよびリアクティブプロセッシングによる PLA 脆性改善について検討した。第二にリサイクル技術向上を目的とし、PLA 結晶性の分子量依存性について確認を行った。

2. 技術動向調査

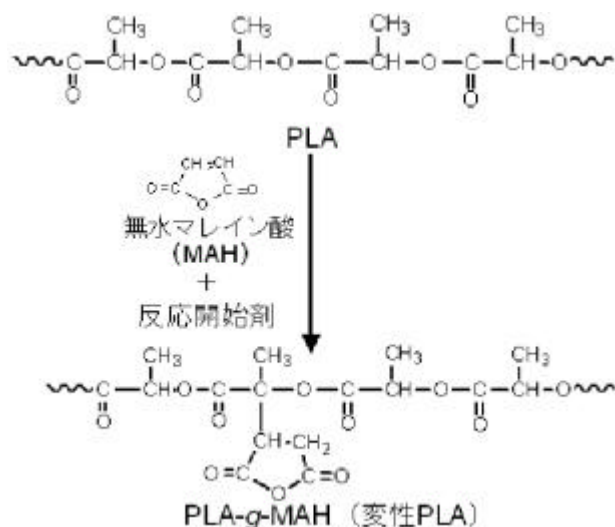
生産性、市場入手性の観点から技術動向調査は無水マレイン酸（MAH）変性 PLA に関するもの、お

よびポリマーブレンドとリアクティブプロセッシングを用いた PLA の脆性改善に関するものにターゲットを絞ることとした。

2-1. MAH 変性 PLA に関する技術動向

化学反応を利用したリアクティブプロセッシングは 1971 年に井出らによってなされたものが先駆的であると言われている。該技術は MAH 変性したポリプロピレン (PP) とポリアミド (PA) の溶融混合によるアロイ化であるが、これは PP にグラフトした MAH と PA の末端 NH_2 とが反応してグラフトポリマーが生成し、PP 中の PA の分散性が向上したものである³⁾。

MAH 変性を PLA に適応するコンセプトは 1999 年に見られている⁴⁾ (式 1)。同じく 1999 年には MAH 変性 PLA とセルロースを主としたバイオ材料との接着性改良に関する検討⁵⁾がなされている。その後、MAH 変性バイオマスと PLA との接着性改良⁶⁾、MAH 変性 PLA と米粉含有バイオマスとの接着性改良⁷⁾に関する報告もなされており、変性 PLA



式 1 MAH 変性 PLA の合成スキーム

をキーとした新材料開発が盛んに行われつつある状況である。

2-2. ポリマーブレンドに関する技術動向

PLA と生分解性柔軟ポリマーであるポリカプロラクトン (PCL)、ポリブチレンサキシネート (PBS) およびポリブチレンサキシネートアジペート (PBSA) のブレンドに過酸化物を添加することで、柔軟性、溶融張力や耐衝撃性の向上が見られること

が報告されている⁸⁾⁹⁾。また、エチレン-プロピレンジエンゴム (EPDM)¹⁰⁾、ポリウレタン¹¹⁾、反応性アルキレンオキシド¹²⁾と過氧化物添加、さらには、PLA と、ポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) および (メタ) アクリル酸エステルの複数のポリマーブレンドへの過氧化物添加¹³⁾により同様の効果が得られるとされており、物性面を中心とした報告は相当数存在する。

ポリマーブレンドのモルフォロジーにまで言及した報告は、PCL とのブレンドに多官能イソシアネート化合物¹⁴⁾あるいは過氧化物⁵⁾を添加することで、PCL ドメイン径がそれぞれ数十～百 nm 程度、あるいは数百 nm 程度にまで小さくなるという非常に興味深いものがある。

3. 研究指針

上記状況を踏まえ本研究では、まず、PLA への機能性付与を目的とし、これまで報告されているものよりも柔軟性が高いポリマーの PLA へのブレンドおよびリアクティブプロセッシングによって PLA の課題となっている脆性の改善を図ることとした。

柔軟ポリマーはポリエチレングリコール (PEG) を選択した。PEG は、カーボワックスと呼ばれる分子量 200 程度のものから高分子量体まで種々知られている柔軟性の高いポリマーである。また、親油性と親水性を備えているため非イオン性界面活性剤、中性洗剤等に幅広く用いられており、非常に汎用性が高いポリマーである。さらに、PLA の可塑剤の一部として使用される等、PLA との親和性が高いことも知られている¹⁶⁾。

また、リサイクル技術向上を目的とし、PLA 単体および県内メーカーより入手したリサイクル PLA の結晶性の分子量依存性について確認を行った。

4. PEG ブレンドによる PLA の脆性改善

4-1. 実験

4-1-1. 使用材料

PLA: “レイシア” H-400 (三井化学(株)社製)

80℃の熱風乾燥機で5時間以上乾燥後使用

PEG: ポリエチレングリコール 4,000 (和光純薬工

業(株)社製)

MAH：無水マレイン酸（シグマ アルドリッチ ジャパン(株)社製)

過氧化物(PO)：ジクミルパーオキシド“パークミルD[※]”（日本油脂(株)社製)

※ 190℃半減期が 30 秒程度¹⁹⁾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

4-1-2. PEGとのブレンド

190℃に設定したバッチ式ニーダー（100MR3：(株)東洋精機製作所社製）に PLA / PEG = 90 / 10（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。

4-1-3. 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)社製）にて溶融プレス後、水冷版に挟み込み冷却した。フィルム厚は概ね 300 μm であった。

4-1-4. 引張試験および構造解析

引張試験：得られたフィルムを短冊状に切り出し、万能抗張力試験器（5569 型：インストロンジャパン(株)社製）にて 25℃で行った。引張速度：10mm / min、初期長：20mm とした。

示差走査熱量測定：ダイナミック熱分析システム（D-DSC8230L：(株)リガク社製）を用いて得られたフィルムの示差走査熱量測定（DSC）測定を行った。昇温速度は 20℃ / min とした。

分子量分布測定：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)社製）、カラムに昭和電気(株)社製 GPC K-805L を用い、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校正した。

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)島津製作所社製）を用いて各サンプルの表面を ATR 分析した。

4-2. 結果及び考察

4-2-1. 熱物性

図 2 に PLA 単体と Run1 の DSC 昇温測定結果を示す。ガラス転移点 (T_g) 由来ピークが単一のまま 20℃低下したことから、PEG が PLA に分子レベルで分散あるいは完全相溶していることが確認された。結晶化由来ピークが 30℃低下していることは PLA

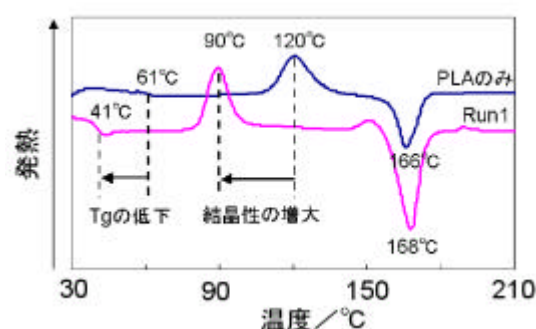


図2 PEG 添加による熱物性変化

が PEG により可塑化され、結晶性が向上していることを示している。

4-2-2. 引張試験

図 3 に各サンプルの応力-ひずみ曲線を示す。PEG ブレンドにより弾性率はいずれもほぼ 10%低下し、柔軟化していることが確認された。一方、PLA のみ、Run1 は破断伸度が 10%に満たずきわめて脆性が高かったのに対し、Run2 は破断伸度が 10%程度

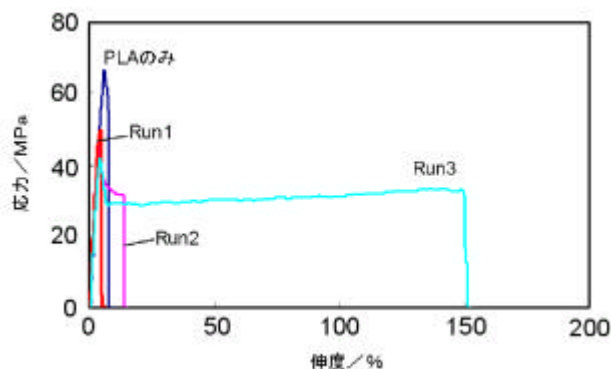


図3 引張試験 ひずみ-応力曲線

と改善され、Run3 のそれは 100%を超え、著しく脆性改善していることがわかった。

4-2-3. 構造解析

図 4 に PEG のみおよび Run 1～3 の GPC 溶出曲線を、図 5 および 6 に高分子領域および低分子領域

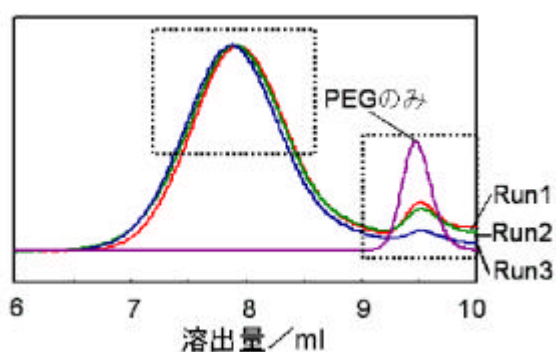


図4 GPC 溶出曲線

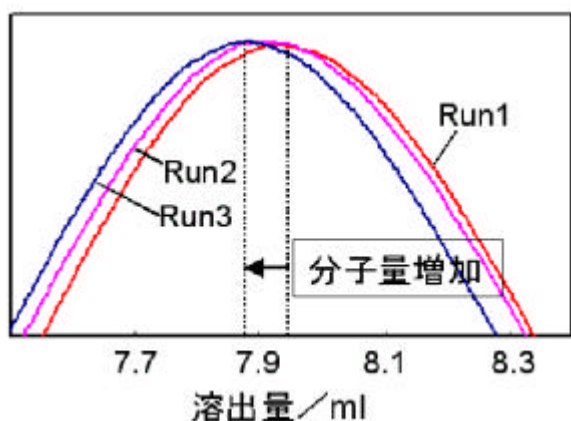


図5 高分子領域拡大図

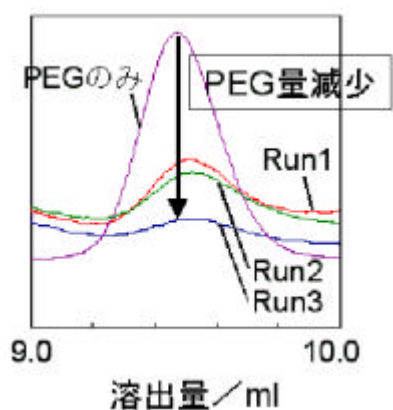
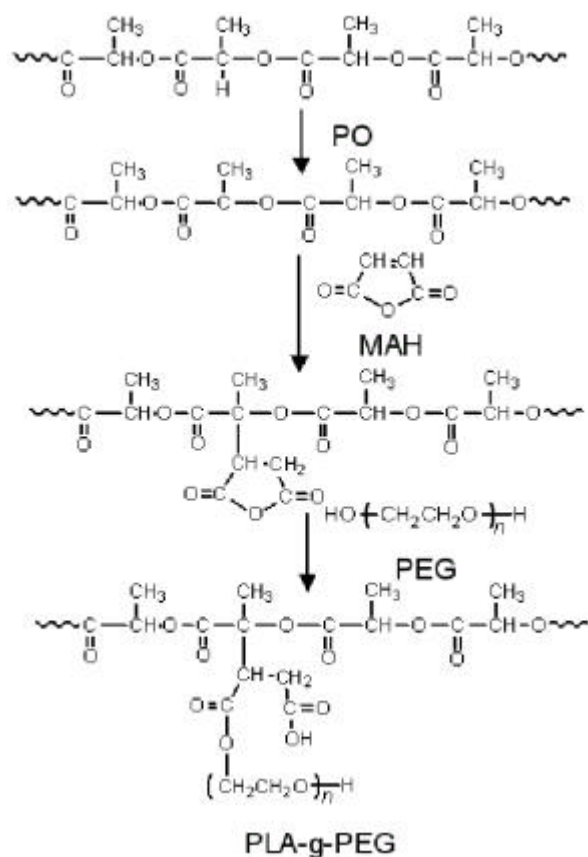


図6 低分子領域拡大図

の拡大図をそれぞれ示す。

図5より、単純ブレンド (Run1) に対する MAH / PO 添加系 (Run2 および 3) の分子量の増加が、図6より、MAH / PO 量の増加に対する PEG 由来のピーク強度の低下が明確となった。これは、PLA/PEG ブレンドへの MAH / PO 添加により以下に示すスキーム (式2) で PLA-g-PEG が *in situ* 生成したことを示唆するものであり、リアクティブプロセッシングによる PLA 脆性改善がうまく進んだ結果といえる。



式2 PLA-g-PEGの *in situ* 合成

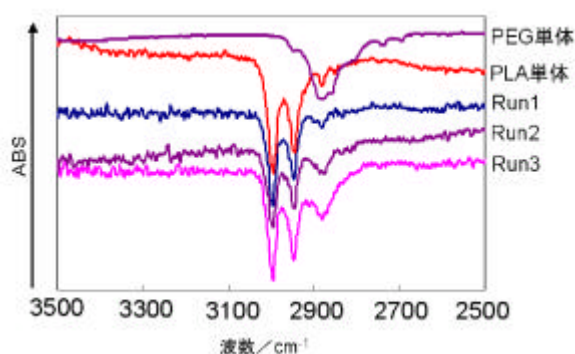


図7 各サンプルの赤外吸収スペクトル

続いて PLA-g-PEG の存在を明確化するため、Run1 ~ 3 サンプルのクロロホルム溶解後の、メタノールへの再沈物の赤外線吸収スペクトル測定を行った (図7)。単純ブレンド (Run1) では PLA 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 PEG 由来のピーク (2890cm^{-1} 付近) が明らかに増加していた。これはリアクティブプロセッシングにより PLA-g-PEG が *in situ* 生成したことを明確に支持する結果である。

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 の弱点である脆性を改善した材料になり得ることから、今後、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. PLA結晶性の分子量依存性

5-1. 実験

5-1-1. 使用材料

Virgin PLA：“レイシア”H-400（三井化学(株)社製）

Recycle PLA：県内メーカーより入手したリサイクル PLA 原料

乾燥時の条件：80℃の熱風乾燥機で5時間以上

5-1-2. 各種分子量の PLA 作成および成形

C1～C6ゾーンおよびダイスを全て210℃、スクリー回転数を200rpmに設定した二軸押出機（KZW15TW-45HG：(株)テクノベル社製）に乾燥済 Virgin PLA を投入し、ダイスから吐出された溶

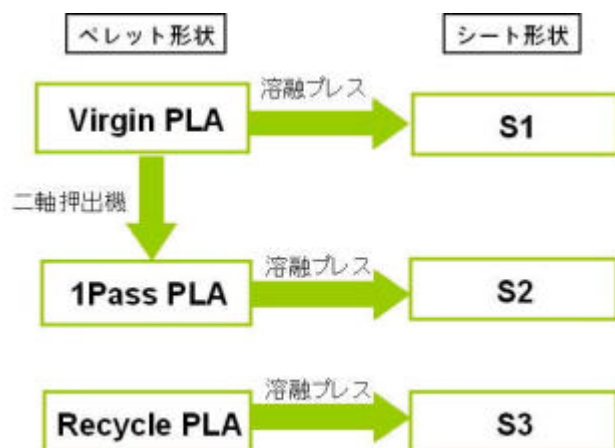


図8 サンプル一覧

融ポリマーを水槽内で冷却後、そのままペレタイズを行い、ペレットを得た（1PassPLA）（図8）。

乾燥済の Virgin PLA、1Pass PLA および Recycle PLA を 210℃に設定した卓上プレス機（小型プレス G-12 型：テクノサプライ(株)社製）にて溶融プレス後、水冷版に挟み込み冷却した（S1、S2、および S3）（図8）。フィルム厚は概ね 300 μm であった。

さらに、S2 を未乾燥のまま卓上プレスにて同様に数回溶融プレスし種々の熱履歴を有するサンプルを作成した。

5-1-3. 分析

示差走査熱量測定：ダイナミック熱分析システム（D-DSC8230L：(株)リガク社製）を用いて得られ

たフィルムの示差走査熱量測定（DSC）測定を行った。昇温速度は 20℃/min とした。

分子量分布測定：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(株)社製）、カラムに昭和電工(株)社製 GPC K-805L を用い、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校正した。

動的粘弾性測定：動的粘弾性測定装置（DMA2980：TA インスツルメンツ社製）を用い、引張モードにて測定を行った。周波数：1Hz、昇温速度：2℃/min とした。

5-2. 結果及び考察

5-2-1. 分子量分布

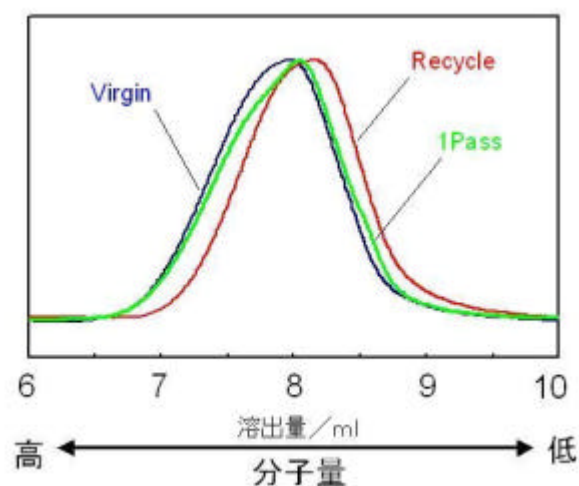


図9 GPC溶出曲線

Virgin PLA、1PassPLA および Recycle PLA の GPC 溶出曲線を図9に示す。

図9から、Recycle PLAは Virgin PLA に比べ明確に分子量低下が見られていることを確認した。また、1Pass PLA はこれらの中間であった。

5-2-2. 熱物性

図10に S1、S2 および S3 の DSC 昇温測定結果を示す。

いずれのサンプルも融点は 165℃付近であった。また、分子量の低下に伴い結晶化熱量、融解熱量が大きくなる傾向があることがわかった。昇温測定終了時の到達結晶化度は、S1 が 6%であったのに対し、

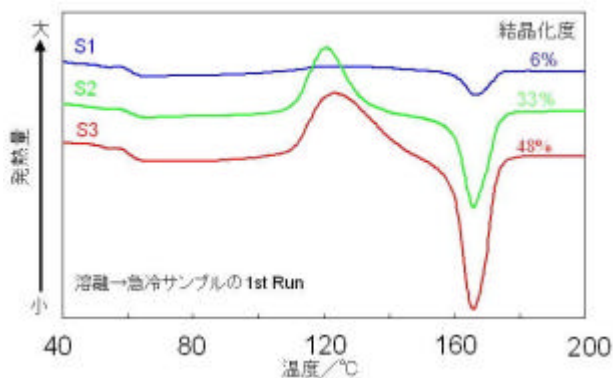


図10 DSC 測定結果

S2 および S3 はそれぞれ 33%、48%であった。

一般に、結晶性ポリマーは分子量が低下すると結晶性が向上すると言われている。これは分子量低下による分子流動性向上に一因があると考えられており、本結果はこれらを支持するものとなった。

5-2-3. 平均分子量と結晶性の関係

上記傾向を詳細に把握するため、様々な熱履歴を

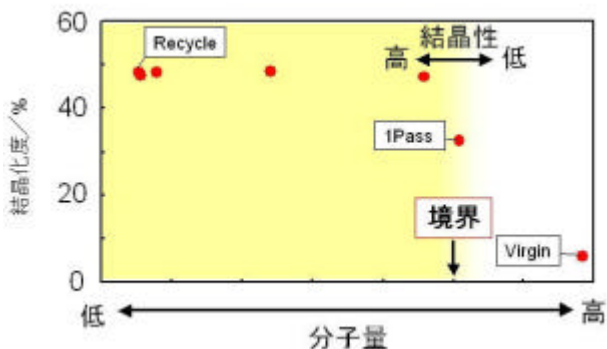


図11 平均分子量と結晶化度の関係

結晶化度: プレスサンプル 急冷) の 1st Run)

与えたサンプルの分子量と昇温測定時到達結晶化度を調べた。結果を図 11 に示す。

図 11 に示す境界の付近で結晶化特性が著しく変化するという、非常に興味深い結果となった。結晶化特性はサイクルタイム・冷却条件等の成形条件パラメータ設定に大きくかわる特性であるため、平均分子量と結晶性の関係を明確にした本結果の意義は非常に大きいものとする。

5-2-4. 結晶化特性を利用した物性改善へのアプローチ

分子量が境界以下であれば結晶化速度が明確に大

きくなるという上記結果を物性改善へ利用するため、S1、S3 の 120 °Cにおける種々の熱処理時間に

試料	熱処理時間(120°C) /min	相対結晶化度※ /%
S1	1	8
	5	41
	10	76
S3	1	31
	5	100
	10	100

※相対結晶化度(%)：
熱処理後の(吸熱量-発熱量)/熱処理後の吸熱量×100

図12 熱処理時間と結晶化度の関係

対する結晶化特性との関係を調べた。結果を図 12 に示す。

1 分間の熱処理で S1 の相対結晶化度は 8%であるのに対し S3 のそれはすでに 31%に達しており、結晶化が早く進行していることがわかった。また、5 分間の熱処理で S1 が 41%であるのに対し、S3 は 100%と結晶化が完了していた。

S1 は 10 分間の熱処理でも完全に結晶化を完了していなかった。これらは、分子量の小さいサンプルが短時間で結晶化することを示しており、射出成形時等のサイクル時間が著しく短縮可能になる等、生産性向上に大きく寄与する事象であると言える。

5-2-5. 結晶化サンプルの特性

120 °Cで 5 分間熱処理したサンプルの動的粘弾性

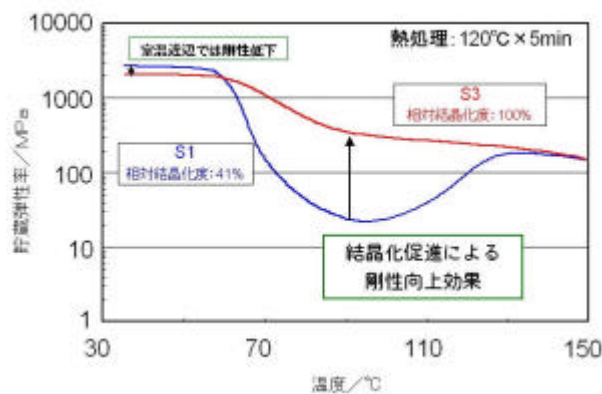


図13 熱処理サンプルの動的粘弾性測定結果

測定を行い、特性を調べた。結果を図 13 に示す。

S3 は結晶化により Tg (約 60 °C) 以上での剛性が向上していることが確認された。一般に結晶化サンプルは Tg 以上の剛性が向上することが知られて

いるが、この結果は同条件の熱処理時間であれば Virgin 原料に比べ Recycle 原料が高温剛性に優れた材料を作成できる可能性を示している。今後、分子量に応じた最適熱処理条件・成形条件等の検討を予定している。一方、室温～ Tg 付近の剛性は Virgin 原料の方が大きい結果となった。これは Recycle 原料の分子量低下による強度低下が要因であると考えられ、今後の改良課題である。

6. まとめ

6－1. PEG ブレンドによる PLA の脆性改善

- (1)PLA / PEG 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-PEG 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-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た。

6－2. PLA結晶性の分子量依存性

- (1)平均分子量の違いにより結晶化特性に大きな違いがあることを確認し、その境界を見出した。
- (2)結晶化特性の違いを利用し、高温剛性に優れたリサイクル材料の作成可能性を見出した。

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)眞田隆司, 森富悟, 内海晋也, 住友化学工業(株)研究開発論文, Vol.2003-II, P.42.
- 4)特表平 11-511804.
- 5)特開平 11-124485.
- 6)特開 2005-76025.
- 7)特開 2005-89535.
- 8)特開 2001-26658.
- 9)特開 2001-64379.
- 10)特開 2002-37987.
- 11)特開 2002-37995.
- 12)特開 2002-69192.
- 13)特開 2004-67894.
- 14)平野幸治, 原田征, 林英樹, 飯田浩史, 福田博行, 産業技術連携推進会議 物質工学部会 第 43 回高分子分科会 会議資料, P.36 (2005).
- 15)仙波健, 北川和男, 濱田泰以, 京都市産業技術研究所工業技術センター研究報告, p.1, No.33 (2005).
- 16)特開平 8-199052.
- 17)有機過酸化物 (第 10 版), 日本油脂(株).

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 ー小径工具による超高速・軽切削加工ー

機械電子・金属材料担当 大西 宏明
同 佐藤真知夫
同 所 敏夫

機械加工における環境負荷低減のため、環境に有害な切削油を用いないドライ加工技術を確立する必要がある。本研究では高硬度・低摩擦・高耐熱性を有したcBNコーティング工具の開発を行い、従来ではドライ加工が困難であった加工用途への適用を計っていく。

今回、焼入れ鋼の切削においてcBNコーティング工具の切削試験を行い、cBNコーティング成膜条件の切削性に対する影響、及びcBNコーティング工具の加工性能を調べた。成膜条件についてはcBNコーティング成膜前のボンバード条件がコーティングの耐久性に影響を与えることがわかった。また、最良の成膜条件においては、既存のTiAlNコーティング工具に比べて工具寿命が約27%向上した。

1. はじめに

近年、環境負荷への関心が高まり、工業製品も環境負荷の少ない製品が増えつつある。それと同時に工業製品の生産工程にも環境負荷低減を考慮していく必要性が高まってきている。

切削加工はものづくりの基盤技術であるが、その工程中には環境負荷の高い切削油を大量に用いているのが現状である。切削油は加工中の冷却・潤滑のために用いられ、生産性を上げるために欠かせない要因であるが、この使用量を0にすることが出来れば環境負荷を大幅に低減できる。

ドライ加工用工具としてcBN焼結工具が注目されている。cBNは高硬度・低摩擦・高耐熱性であるため工具材として適しているが、その反面、高硬度であるため加工が困難なため、工具単価が高くなり、また適用できる工具の種類が限られている。

本研究ではcBNを超硬工具上にコーティングを行い、安価で多彩な形状が可能となる工具を開発する。前回の報告ではcBNコーティング工具が既存のTiAlNコーティング工具に比べて切削性能

に優位性があることを示した。今回、より切削性の優れたcBNコーティングを開発するため、コーティング成膜条件が工具寿命やコーティングの密着性・耐久性等について及ぼす影響を調べた。

表2-1 マシニングセンタ仕様

形式	YMC325
メーカー	安田工業株式会社
稼動範囲	300×250×250mm
早送り速度	20000mm/min
切削送り速度	10000mm/min
最小設定単位	0.1 μm
主軸回転数	150～30000min ⁻¹
主軸テーパ穴	BT30 (BIGプラス主軸)

2. 実験方法、及び実験装置

cBNコーティング工具の高硬度材切削への適用性評価のため、R1.5の小径ボールエンドミルによる焼入れ鋼切削試験を行った。焼入れ鋼の直彫り加工による中粗切削を対象とし、工具寿命試験によりcBNコーティング工具の性能評価を行

った。実験に用いた機器の仕様を表2-1、2-2に示す。

加工方法は図2-1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、切削方向は手前から奥へのダウンカット、ピックフィードは下から上への方向とした。また、工具寿命の判定は工具逃げ面の摩耗が逃げ面後端へ達した時とした(図2-2)。

表2-2 切削動力計仕様

形式	9256C
メーカー	KISTLER
測定範囲 X軸	-250～250N
Y軸	
Z軸	
固有振動数 X軸	5.1kHz
Y軸	5.5kHz
Z軸	5.5kHz

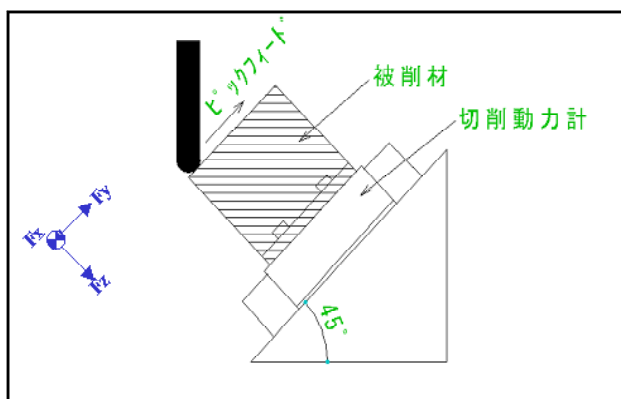


図 2-1 切削方法

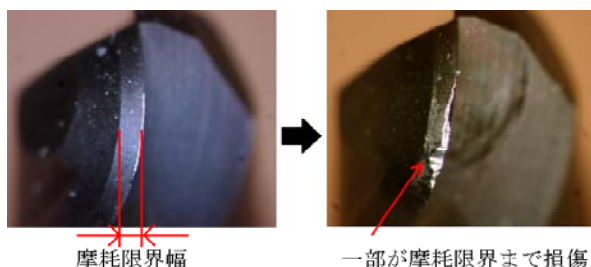


図 2-2 工具寿命基準

cBNコーティング工具での加工条件を決定するために、TiAlNコーティング工具での工具寿命試

験を行った。加工条件を表2-3に示す。表2-3では主軸回転数と切込量を反比例とし、単位時間あたりの切削除去量を一定としている。この条件で工具が寿命に達するまで切削を行い、切削除去量がもっとも多い条件を最適加工条件とした。工具寿命結果を図2-3に示す。これより、cBNコーティング工具の実験は条件Aで行う。

2-2. 高速切削での切削抵抗測定

今回用いた切削動力計の固有周波数は約5kHzであり、測定可能な周波数はその1/3の1.7kHzとされている。このため、高速断続切削では共振が起こり正確な測定ができない。例えば、図2-4に示すように、主軸回転数(10,000min⁻¹、22,000min⁻¹)以外は同一加工条件で切削した場合でも、22,000min⁻¹では共振により切削抵抗の振幅がほぼ2倍となった。

表2-3 TiAlNコーティング加工条件

	条件A	条件B	条件C
被削材	SKD61 (53HRC)		
工具	ボールエンドミル R1.5×3 OSG製FX-MG-EDB(TiAlNコート)		
切削方向	ダウンカット		
主軸回転数	15,000 min ⁻¹	20,000 min ⁻¹	25,000 min ⁻¹
送り速度	0.1 mm/tooth		
切込量	0.13 mm	0.1 mm	0.08 mm
ピックフィード	0.50 mm		

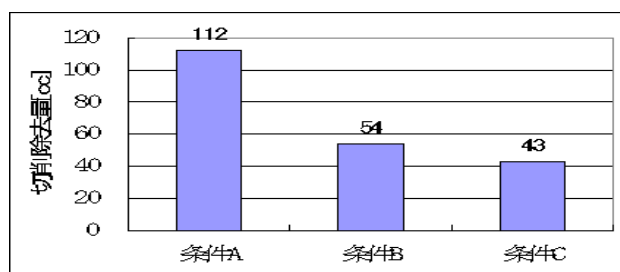


図 2-3 TiAlN コーティング工具の工具寿命

切削測定における切削動力計の固有振動数の影響を調べるため、表2-3の条件Bにおいて主軸

回転数を10,000～25,000 min^{-1} に変更して切削を行い、主軸回転数に対する切削動力計の値の変化を調べた。ワーク重量は250gと850gの2種類で切削を行った。これは動力計に載せるワーク形状の最大・最小時の重さである。主軸回転数に対する切削抵抗値の変化を図2-5に示す。切削中の切削抵抗値は図2-4のように激しく上下しているが、図2-5には切削抵抗の最大値を記した。一般に切削速度は切削抵抗への影響が少ないことが知られているが、図2-5では回転数が上がると切削抵抗にばらつきが生じた。ワーク重量250gでは16,000 min^{-1} 、ワーク重量850gでは14,000 min^{-1} からばらつきが生じており、これより高い回転数で切削抵抗の測定を行っても、その測定値の信用性は低い。そのため、後述の実験では切削抵抗測定時は主軸回転数を10,000 min^{-1} まで落とし、共振によるばらつきが確実に生じない条件で測定を行うこととした。

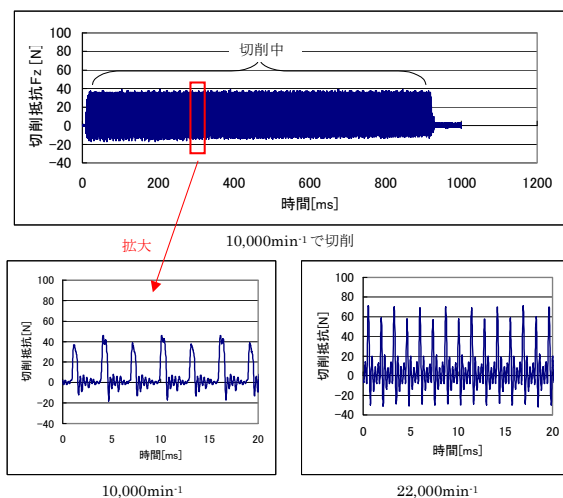


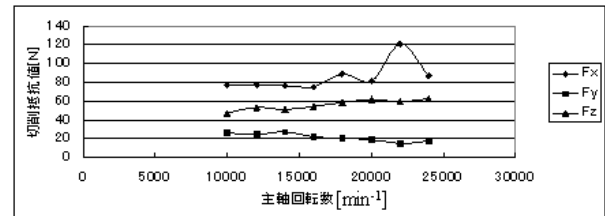
図2-4 切削動力計の共振による切削抵抗値の変化

2-3. cBNコーティング条件による切削比較

表2-3のOSG製TiAlNコーティング工具に表2-4に示した6条件でcBNコーティングを成膜し、切削試験により成膜条件の工具寿命と切削抵抗の変化への影響を調べた。加工条件は表2-3の条件Aの加工条件とした。切削距離に対する切削抵抗の変化を図2-6に示す。切削抵抗 F_x 、 F_y 、 F_z のうち、 F_x 、 F_y は切削距離に対して殆ど変化がないため、図には F_z の最大値のみを示した。図中のT

iAlNは表2-3条件Aの結果である。図よりコーティングの有無、及びコーティング条件が異なっても切削抵抗の変化はほぼ同様の傾向を示した。

ワーク重量 250g



ワーク重量 850g

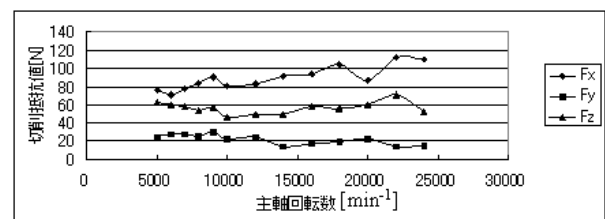


図 2-5 主軸回転数－切削動力計値

また、各条件での工具寿命の結果を図2-7に示す。図中のTiAlN工具は表2-3で条件Aの結果である。図より、ボンバードが工具寿命へ与える影響は大きく、低い電圧でボンバード処理を行う方が、工具寿命が長くなる傾向があった。また、成膜時の窒素流量も45 ml/min の方が50 ml/min に比べて工具寿命が伸びる傾向があるが、これはボンバードに比べて影響は小さかった。幾つかの成膜条件においては、cBNコーティングなしのTiAlNよりも長寿命となった。切削に対して最適な成膜条件を見つけることで、より長寿命となると考えられる。

表2-4 cBNコーティング成膜条件

名称	膜構成	N2流量	ボンバード 基板バイアス電圧
BN10	TiAlN/BN	45 ml/min	20V
BN13			30V
BN16			40V
BN11	TiAlN/BN	50 ml/min	20V
BN14			30V
BN17			40v

工具寿命に達した後の工具の観察画像を図2-8に示す。窒素流量45ml/minの条件ではすくい面にフレーキングが生じているが、これはcBNコーティングをしないTiAlNコーティングにも見られた傾向である。TiAlN工具では切削距離1000m程度でフレーキングが生じる傾向があった。成膜条件が50ml/minの工具ではすくい面にフレーキングがみられないが、これはこの条件では切削距離が600～1000m程度とフレーキングが生じる前に逃げ面摩耗により工具寿命に達したためである。

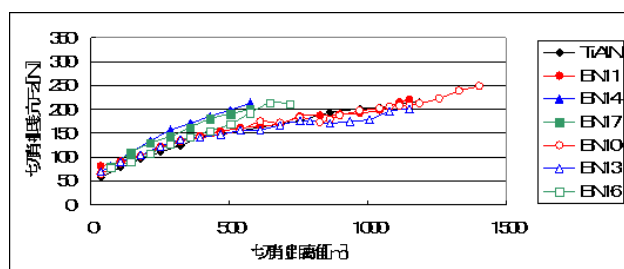


図2-6 切削距離－切削抵抗 (cBNコーティング工具)

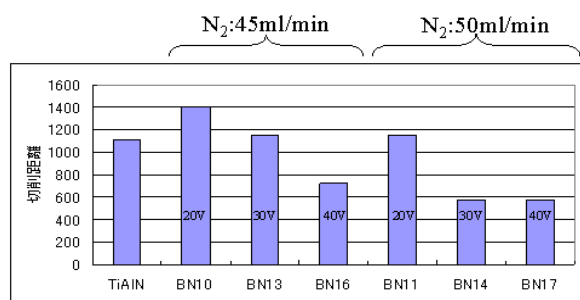


図2-7 cBNコーティング工具の工具寿命

2-4. コーティングの剥がれ

BN11、BN10、BN16について定性分析を行い、工具寿命時のコーティングの状態を調べた。分析は図2-9の位置で行った。結果を図2-10～12に示す。BN10は工具寿命が最長の条件であり、BN10に対してBN11は窒素流量が45ml/min、BN16はボンバード条件が40Vと成膜条件が異なる工具である。

どの条件においてもcBNコーティングは逃げ面全面でなくなっている。しかし、cBNコーティングがなくなっている個所でもTiAlNコーティングは十分に残っていることから、寿命直前ではTiA

lNコーティングのみでの切削になっていたことがわかる。これらから、寿命時の膜構成は図2-13に示した状態になっていたことがわかる。各条件において寿命時の傾向が似ているため、成膜条件によりcBNコーティングの摩耗速度が異なったことが工具寿命の差として現れたと考えられる。

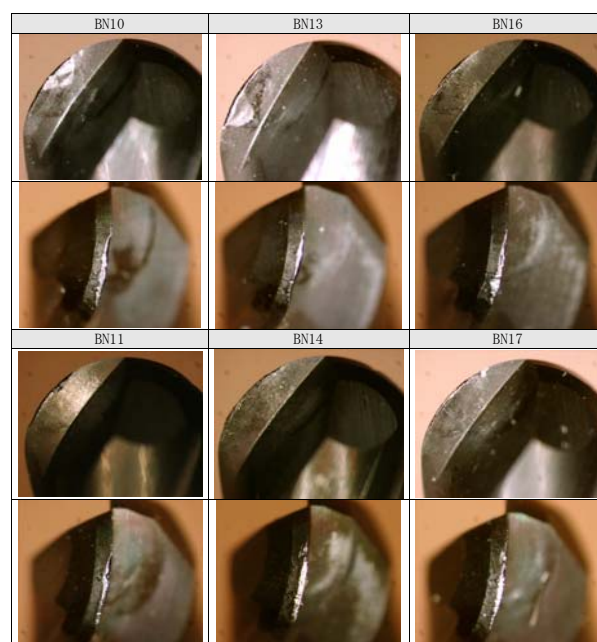


図 2-8 工具観察画像

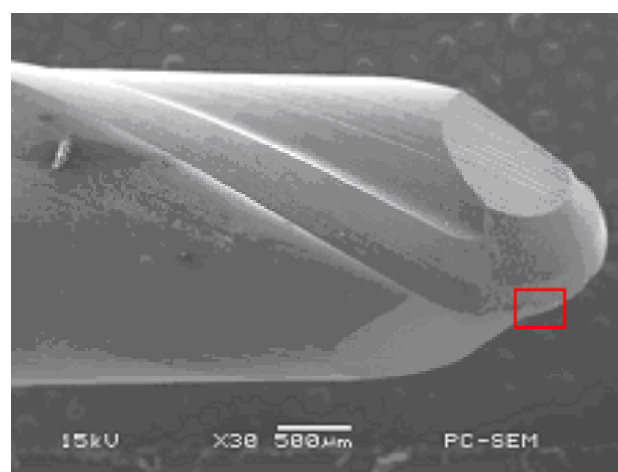


図2-9 成分分布観察位置

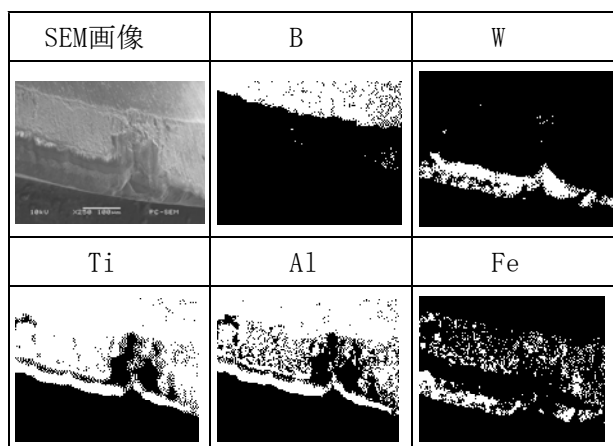


図2-10 成分分布 (BN11)

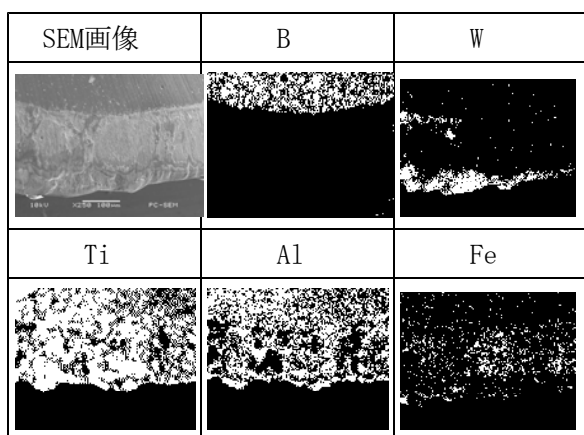


図2-11 成分分布 (BN10)

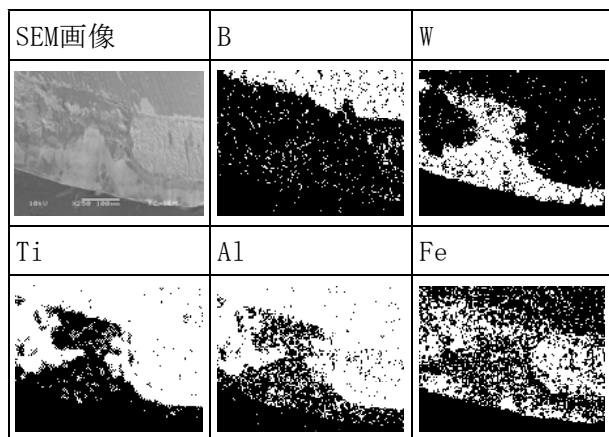


図2-12 成分分布 (BN16)

(図 2-9 ～ 2-12 平成 17 年度日本自転車振興会
競輪補助の分析機能付き電子顕微鏡使用)

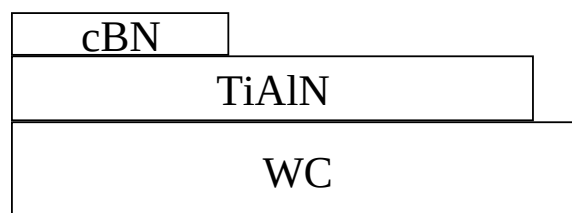


図4-2-13 工具寿命時のコーティング状態

3. まとめ

cBNコーティング工具の切削性能評価を行い、以下の結果が得られた

- ・TiAlNコーティング工具に比べて工具寿命が最大で約27%向上した
- ・cBNコーティング時のボンバード基板バイアス電圧が低いほど工具寿命が長くなる傾向があった。
- ・cBNコーティング時のN₂流量が多い方が工具寿命が長くなる傾向があったが、ボンバード基板バイアス電圧に比べるとその影響は小さかった。
- ・工具寿命時は切削に関与している個所のcBNコーティングはほぼ全面でなくなっていた。その境目はcBNコーティングとTiAlNコーティングの間であった。

c-BNコーティングによる超高速・軽切削ドライ加工システム

－成膜条件の検討および成膜評価－

機械電子・金属材料担当	所 敏夫
同	佐藤真知夫
同	大西 宏明
神港精機（株）	野間 正男
滋賀県立大学	小川 圭二
同	中川平三郎

本研究は、磁界励起イオンプレーティング法によるc-BNコーティングにおいて、成膜時の基板電源周波数が切削工具母材等へおよぼす影響を調査した。その結果、基板電源周波数を13.56MHzから100kHzに変更することにより、表皮効果による工具表面の過剰な温度上昇を抑制でき、母材等の劣化を抑制できた。

また、基板電源周波数100kHzのもと他の成膜条件を検討した結果、従来からよく使われているTiAlNコーティングと同等な密着性を有し、c-BNが生成する成膜条件を見いだせた。

1. はじめに

c-BN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c-BN焼結体が実用化されているが高価であるために、その用途範囲は狭い。そこでc-BN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、c-BNコーティング工具の開発に取り組んでいる。

前報¹⁾において、AIP法で成膜されているTiAlNコーティング工具に対して磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP法)でのc-BNコーティング工具寿命は未だ短いものの、工具用薄膜としての可能性を示した。課題としては、切削初期においてc-BN膜が剥離することであり、さらなる切削性能向上のためには膜剥離の対策と密着強度の改善が必要である。

そこで、膜剥離の原因と推定される成膜時の基板電源周波数の影響を調査し、基板電源周波数を最適化した。また最適化した基板電源周波数のもと、膜の密着性向上のために成膜条件の

検討を行うとともに、成膜されたBN膜の結晶構造について同定した。

2. 成膜方法

c-BN膜は図1に示す磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP法)により成膜される²⁾。成膜工程を模式的に図2に示す。

①脱脂洗浄した工具を成膜装置に取り付け、装置内を真空排気、真空加熱する。

②工具界面に存在する吸着ガス、油脂、酸化物等の不純物を除去する目的で、Arボンバード処理を行う。

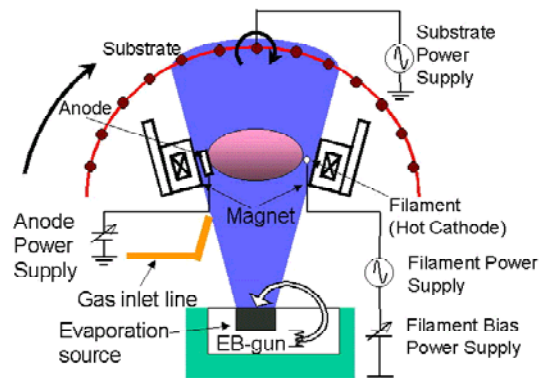


図1 磁界励起イオンプレーティング法

③電子銃を用い、Tiを蒸発させ、同時に磁界励起イオン源によってArプラズマを生成しTiコーティングを行う。工具の界面ではTiを成膜し、次にN₂を装置内に導入することで中間層のTiNを成膜する。

④最後に同一バッチ内で電子銃のるつぼをホウ素(純度99.9%)に切り替え、c-BN膜が成膜される。c-BN膜厚は1μmである。

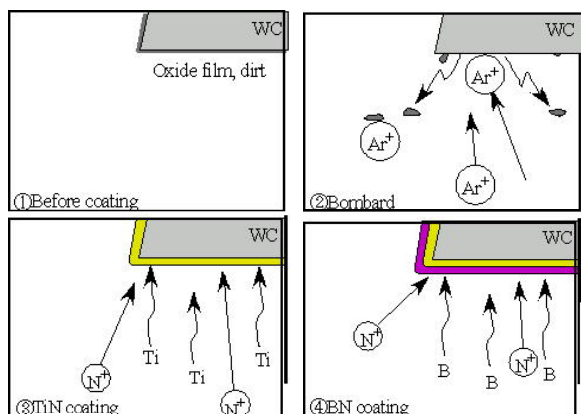


図2 c-BN成膜工程

3. 基板電源周波数の検討

基板電源周波数が13.56MHzおよび100kHzについて、周波数が工具刃先におよぼす影響を調査した。

3.1 基板電源周波数13.56MHzにおける成膜特性

TiAlNコート超硬工具(MMC製 直径10mm 4枚刃のスクエアエンドミル)を用い以下の実験を行った。

(a)ボンバード無し

(b)ボンバード有り:本成膜装置で設定できる最大の出力(基板出力2400W)

分析位置は図3に示すように試料を切り出し工具断面刃先部を観察した。刃先断面の線分析結果を図4に示す。図4(a)に示すようにボンバ

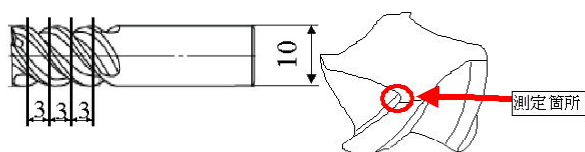


図3 工具断面観察位置

ード無しのTiAlN膜内は、AlとTiとが均一に分布しているが、ボンバードを行うと図4(b)に示すように、膜の一部においてAlとTiとの比が異なっており、TiAlN膜が組成変化していることがわかった。

したがって、13.56MHzの基板電源周波数のボンバード処理により、工具刃先は劣化を伴うものと推察される。

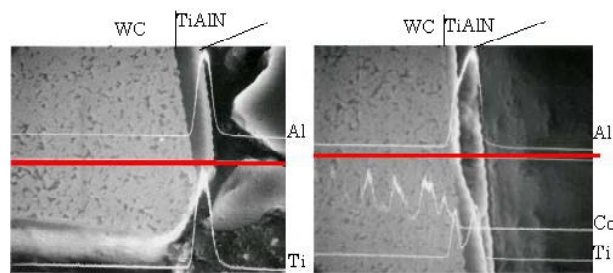


図4 TiAlN成膜されたエンドミル横断面の組成分布(13.56MHzバンバード)

一般にイオンプレーティング法による成膜において、母材への熱影響を低減するための成膜温度は500℃以下といわれている。

本成膜において、BNが絶縁体であり、工具が帯電して成膜できないため、商業用高周波(13.56MHz)を印加している。材料に高周波を印加した場合、図5に示すように周波数が高い13.56MHzは表面近傍に流れる電流割合が増加し、表面近傍のみ高温になるいわゆる表皮効果が顕著になる。表皮厚さ σ は(1)式で与えられ、表面近傍の温度上昇を抑制するためには、周波数を極端に低くする必要があることがわかる。

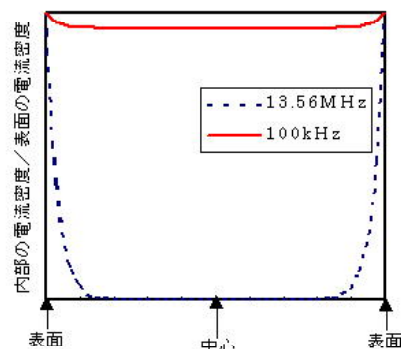


図5 表皮効果の概念図

$$\sigma = (\rho / (\mu_0 \pi f))^{1/2} \quad (1)$$

ρ : 固有抵抗、 μ_0 : 真空中での透磁率、

f : 周波数

このことから、基板電源周波数13.56MHzでボンバードした場合、大出力ほど表皮効果の影響が考えられる。特に刃先近傍が高温状態であると推定される。

そこで、TiAlN膜が熱影響により組成変化するかに対して検証実験を行った。実験は、図3に示す超硬工具を厚さ約3mmに切断した試料を用いた。この試料を表1に示す真空雰囲気中で600℃～1000℃の加熱処理を行った。

表1 熱処理条件

熱処理温度	600℃、800℃、1000℃
昇温時間	30min
保持時間	70min
雰囲気	1Paオーダー

図6に各処理後の工具断面の分析結果を示す。いずれの温度においても13.56MHzを印可してボンバードした場合の結果（図4(b)）と同様にTiAlNが組成変化していた。また、高温ほど組成変化している箇所が多いことが観察された。

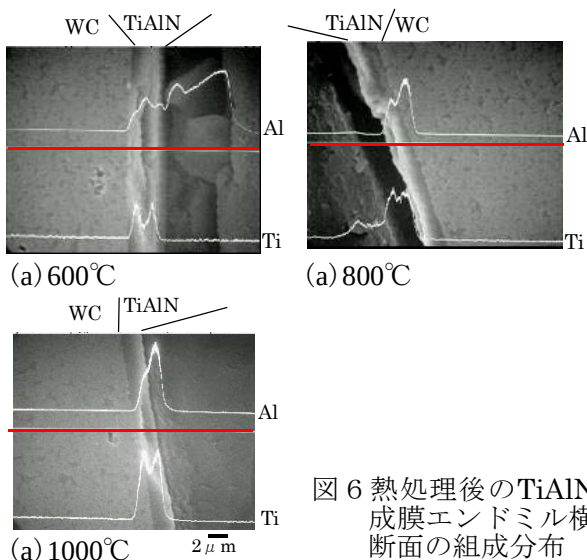


図6 熱処理後のTiAlN成膜エンドミル横断面の組成分布

次に、13.56MHz成膜時の工具刃先の温度を推定するために、以下に示す実験を行った。Siウェハ－基板上に膜構造TiN/c-BN膜を作製した。この試料をX線回折により分析した結果を図7に示す。この図から33°付近にSiとTiが反応した化合物(TiSiあるいはTi₅Si₃、以下TiSixと略す)

が生成されることがわかった。このTiSixは、TiN膜のTiとSiウェハ－が反応し、化合物を生成したものと考えられる。この反応は13.56MHzの表皮効果により、基板表面の電流が集中して基板が高温になることが原因と考えられる。そこで、Si粉末とTi粉末との混合粉末を各温度で焼結し、TiSixが生成する焼結温度から、成膜温度を推定した。

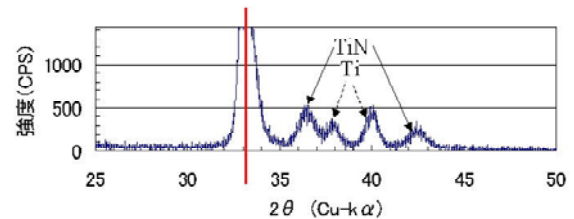


図7 13.56MHz印加によりSiウェハ－に成膜されたc-BN膜のX線回折(膜構成:TiN/c-BN)

焼結は、表2に示すように焼結温度を変化させて行った。各焼結試料のX線回折結果を図8に示す。図8から焼結温度が500℃の場合はSiとTiのピークのみであり700℃ではSiとTiのピーク以外のピークが現れている。Siウェハ－上に成膜された試料で観察された33°付近のピーク(TiSix)は、焼結試料において900℃以上で現

表2 Ti—Si粉末の焼結条件

使用粉末	Ti粉末	(株)高純度化学研究所 純度99.9% 粒径45 μm pass
	Si粉末	(株)高純度化学研究所 純度99.9%up 粒径75 μm pass
混合組成	Ti—24.5wt%Si (共晶点の組成、共晶点温度1330℃)	
焼結条件	焼結温度	500℃、700℃、900℃、1100℃、1300℃
	昇温時間	30min
	保持時間	70min
	雰囲気	1Paオーダー

れた。

したがって、13.56MHzの基板電源周波数の印加では以下の結果となった。

(A) 平均温度 同一処理したSK4材の焼き戻し温度からの推定：400℃

(B) 工具表面温度 表皮効果により900℃以上

このため、工具刃先および中間層が熱影響を受

けて劣化しているものと推定した。

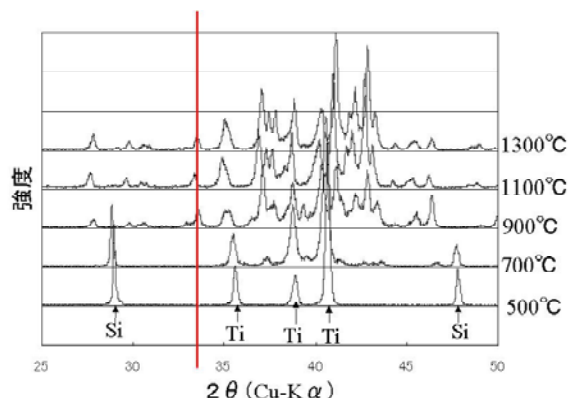


図 8 各温度で焼結したTi-Si焼結材のX線回折

3. 2 基板電源周波数100kHzにおける成膜特性

(1) 式より、周波数が1/100になれば表皮厚さが10倍となる。そこで、周波数を1/100に低下させた100kHzを基板電源として用いることにした。

100kHz成膜における表面温度の抑制効果を検証するため、13.56MHz成膜の表面温度を推定したときと同様な手法を用いた。Siウェハー基板上に膜構造TiN/c-BN膜を100kHzで成膜した試料のX線回折結果を図9に示す。図9から13.56MHz成膜時に現れていた33°付近のピーク(TiSi₂)が、100kHz成膜においては現れていないため、表面温度は13.56MHzよりも100kHzの方が低く、700℃以下になっていることが実証された。

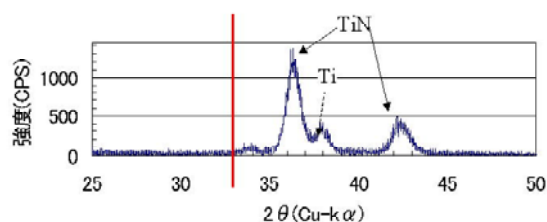


図 9 100kHz印加によりSiウェハーに成膜されたc-BN膜のX線回折(膜構成:TiN/c-BN)

100kHzの基板電源周波数で成膜されたc-BN膜(膜構造:TiAlN/TiN/c-BN)の断面観察を図10に示す。図10から13.56MHz成膜で生じた中間膜

の組成変化は観察されなかった。

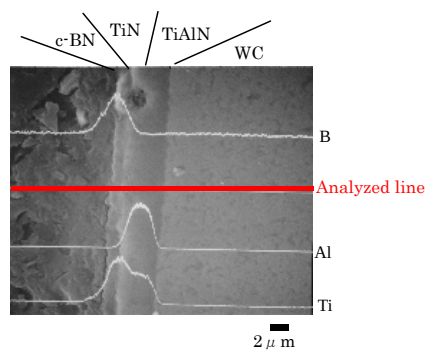


図10 電源周波数100kHzによりc-BN成膜されたエンドミルの横断面

したがって、基板電源周波数を100kHzにすることにより工具表面の過剰な温度上昇を抑制できた。

4. 膜の密着性評価およびBN膜の結晶構造評価

基板電源周波数を100kHzにすることにより工具母材および中間膜の変質が抑制できたため、基板電源周波数を100kHzのもとTiAlNコートした超硬チップ上に表3に示す条件で成膜した。

表 3 成膜条件

超硬チップ	19.05 × 19.05 × t4.76mm	
	住友電工製 SNMN190412	
成膜条件	ボンパード	-20V、-30V、-40V
	中間層へのTiN	有り、無し
	cBN成膜時のN ₂ 流量	45、50、60ml/min

4. 1 膜の密着性の評価

ロックウェル硬さ試験機のCスケールの圧痕試験を行い、圧痕試験後、圧痕の周りに観察される膜の剥離や割れの状況を観察し密着性を評価した。また、中間膜として用いたTiAlN成膜試料も圧痕試験を行い、c-BN成膜試料との比較を行った。

成膜時のN₂流量が60ml/minの場合は、ボンパード条件および膜構成に関係なく、図11に示すように、ロックウェル圧痕試験前の試料作製中にすべて膜が剥離していることが目視で観察さ

れた。この条件は密着不良と判断した。

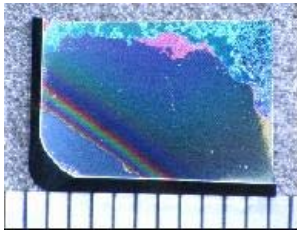


図11 N₂:60ml/min成膜における膜剥離

成膜時のN₂流量が45、50ml/minにおけるロックウェル圧痕の光学顕微鏡写真を図12に示す。

図12よりN₂流量が45、50ml/minの場合は、まず膜構成に影響され中間膜としてTiNを挿入した場合は、ボンバード電圧が低くなると軽減されるが、圧痕の周りに膜の割れおよび剥離が観察された。また、TiN挿入試料の一部において、試験片作製中に膜が剥離していることが目視で観察された。一方、TiNを挿入しない膜構成がTiAlN/c-BNの場合は、ボンバード条件に関係なく膜の割れのみが観察された。

		ボンバード -20V	ボンバード -30V	ボンバード -40V	
成膜時 N ₂ :45	TiAlN/TiN/c-BN		試験片作成後 膜はがれを目 視で確認		割れ + 剥離
	TiAlN/c-BN				割れ
成膜時 N ₂ :50	TiAlN/TiN/c-BN			試験片作成後 膜はがれを目 視で確認	割れ + 剥離
	TiAlN/c-BN				割れ

図12 N₂:45,50ml/min成膜におけるロックウェル圧痕試験状況

TiNを挿入した膜において膜剥離が観察されたため、膜構造のどの位置で剥離が生じているかを調査するため、元素分析を行った。膜構成：TiAlN/TiN/c-BN、N₂流量：45ml/min、ボンバード-20V成膜の元素分析結果を図13に示す。図12から膜剥離部にはBが無くTiとAlが分布しており、剥離部表面はTiAlN 膜である。このことから、中間膜にTiNを挿入するとTiAlNとTiNの界面で膜が剥離していることがわかった。

したがって、c-BN成膜の18条件において膜の密着性を評価した結果、膜構成としてTiNを挿入しないTiAlN/c-BN膜でN₂流量が45あるいは50ml/minの条件が良好であることがわかった。

次に、c-BN成膜試料の膜密着性は実用上問題がないかどうかを検討するため、

18条件のうち密着性が良好であったc-BN成膜試料と切削工具として多用されているTiAlN成

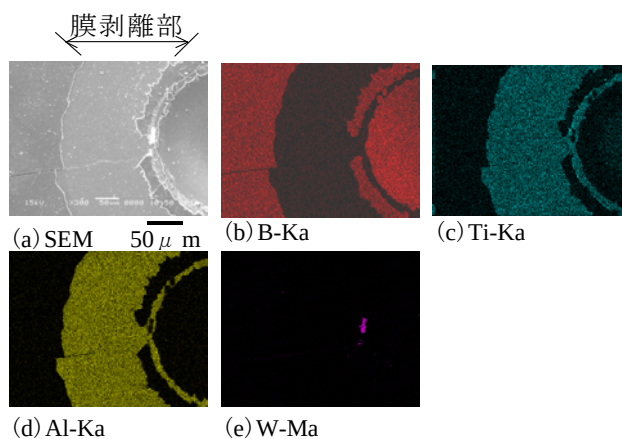


図13 TiNを挿入にした場合の膜剥離状況
(膜構成:TiAlN/TiN/c-BN、N₂流量:45ml/min、ボンバード:-20V)

膜試料との圧痕状況を比較した。c-BN成膜試料において、膜割れのみ観察された試料（N₂流量45,50ml/min、膜構成TiAlN/c-BN）とTiAlN成膜試料との圧痕状況を図14に示す。図14から、TiAlN成膜試料(図14(c))においてもc-BN成膜試料(図14(a)(b))と同等な膜の割れが観察された。

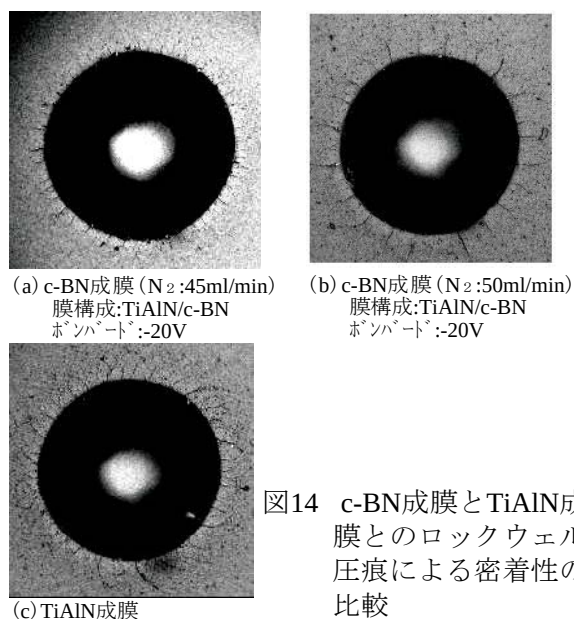


図14 c-BN成膜とTiAlN成膜とのロックウェル圧痕による密着性の比較

したがって、膜構成がTiAlN/c-BNで成膜時のN₂流量が45,50ml/minのときには市販品の切削工具膜として使われるTiAlN成膜と同等の密着性が得られることがわかった。

4. 2 波長分散型EPMAによるBN膜の状態分析

最表面に成膜されるBN膜の結晶構造は、成膜条件により六方晶のh-BNあるいは立方晶のc-BNになる。EPMAの状態分析を行うとホウ素の特

性X線波形形状の違いから、h-BN、c-BNの同定ができる。

表4 状態分析に用いたBN成膜条件

膜構成	TiAlN/TiN/BN, TiAlN/BN
成膜時のN ₂ 流量	45, 50, 60ml/min
ボンバード	-20V

表5 状態分析条件

加速電圧	5kV
試料電流	70nA
ビームサイズ	1 μm
分光結晶	PbSD
分光器速度	0.2 Å/min
タイムコンスタント	10sec

状態分析試料として、ボンバードが-20Vの条件で膜構成およびN₂流量を変化させた表4に示す6条件で、波長分散型EPMA（（株）島津製作所 EPM-810）を用い、表5に示す測定条件で状態分析を行った。また使用した標準試料は、表6に示す3種類、4試料である。

表6 状態分析に用いた標準試料

c-BN	住友電気工業(株) パインダーレスc-BN多結晶体	バルク
	昭和電工(株)SCBN-B	粉末
h-BN	水島合金鉄(株) HP-4 純度:98%以上	粉末
金属B	(株)島津製作所 EPMA用の装置校正用試料	バルク

標準試料を状態分析した結果を図15に示す。図15から結晶構造や化合物により特性X線の波形が異なっており、物質を同定できることがわかる。それぞれ物質における波形の特徴を表7

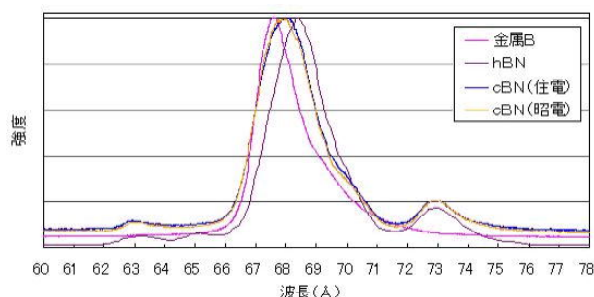


図15 標準試料の状態分析

にまとめて示す。

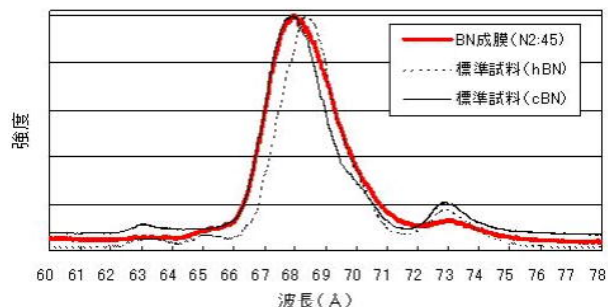
BN成膜成膜試料の状態分析を行った結果をN₂流量ごとに図16に示す。なお特性X線波形は膜構成に関係なく成膜時のN₂流量により変化する。

ることがわかったため、膜構成として中間膜にTiNを挿入した試料について結果を示している。

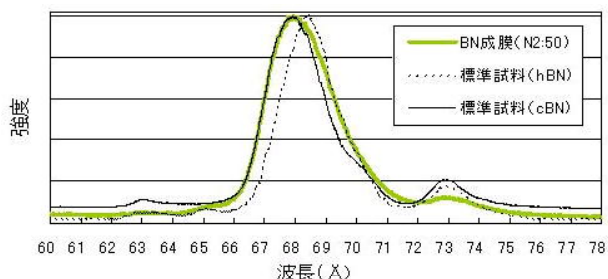
表 7 状態分析における標準試料の特徴

	第1ピーク	サテライトピーク
c-BN	68.0 Å	73.0 Å、63.0 Å
h-BN	68.4 Å	73.0 Å、65.1 Å、63.0 Å
金属B	67.6 Å	

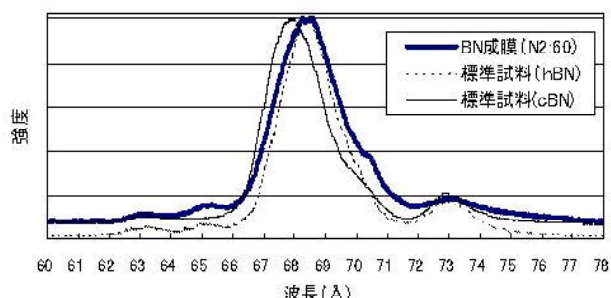
成膜されたBN膜の状態分析の結果をまとめて、表 8 に示す。N₂が45、50ml/min の場合、BN成膜試料の第 1 ピーク位置は標準試料のc-BNのピーク位置と同じでありc-BNが主体であると考えられる。またBN成膜試料の波形において、第 1 ピークの高波長側は、標準試料のc-BNに比べ膨



(a) N₂:45ml/min時のBN成膜による状態分析



(b) N₂:50ml/min時のBN成膜による状態分析



(c) N₂:60ml/min時のBN成膜による状態分析

図16 BN成膜の状態分析

らみh-BNに近接し、h-BNの特徴である65.1 Åにピークがあることから、h-BNも若干存在するものと考えられる。一方、N₂が60ml/minの場合、BN

成膜試料の第 1 ピーク位置は標準試料のh-BNのピーク位置と同じであり、h-BNの特徴である65.1 Åにピークがあることからh-BNが大部分であると考えられる。

したがって、BN膜の結晶構造は成膜時のN₂流量に依存し、c-BNはN₂流量45、50ml/minで生成されることがわかった。

表 8 成膜されたBN膜の構造

c-BN成膜時のN ₂ 流量	膜構成	BNの構造
45ml/min	TiAlN/TiN/BN	c-BNが主体、若干h-BNあり
	TiAlN/BN	
50ml/min	TiAlN/TiN/BN	c-BNが主体、若干h-BNあり
	TiAlN/BN	
60ml/min	TiAlN/TiN/BN	大部分がh-BN
	TiAlN/BN	

5. まとめ

(1) 成膜時の基板電源周波数が工具母材等へおよぼす影響を調査した結果、基板電源周波数を13.56MHzから100kHzに変更することにより、高周波の表皮効果による工具表面の過剰な温度上昇を抑制でき、中間層および母材の劣化を抑制できた。

(2) 基板電源周波数を100kHzにし、成膜条件を検討した結果、以下のとおりであった。

(2-1) 切削工具としてよく使われるTiAlN膜試料とBN成膜試料との密着性を比較して、膜構成がTiAlN/c-BN、N₂流量が45、50ml/minのc-BN成膜条件はTiAlN膜並の密着性が得られた。

(2-1) c-BNの結晶構造が確認できたのは、N₂流量が45、50ml/minの成膜条件であった。

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) 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
同 井上 栄一

本研究では、焼結後の後加工を削減する複雑な部品を最終形状に成形する技術とそれにより通信用電子材料を作製する技術の確立を目的として、磁気特性試験で使用するリング型試料の作製を行った。最適な放電プラズマ焼結（以下 SPS と記す）条件を見出すため、比較的容易な円形試験片作製により焼結性向上に起因する条件を抽出し、得られた中から成形時に影響の大きいと考えられる条件を用い、リング形状試験片作製のための最適条件を求めた。

1. はじめに

粉末冶金手法の特長であるネットシェイプ（複雑な部品を最終形状に成形する）技術は、加工工数を削減できることから、コスト低減、納期短縮の効果が大きいとされる。現在開発を行っている通信素子の磁気特性をより精度良く計測するためには、リング形状の試験片作製が必要であることから、本研究では、リング形状試験片の最適焼結条件を検討した。

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

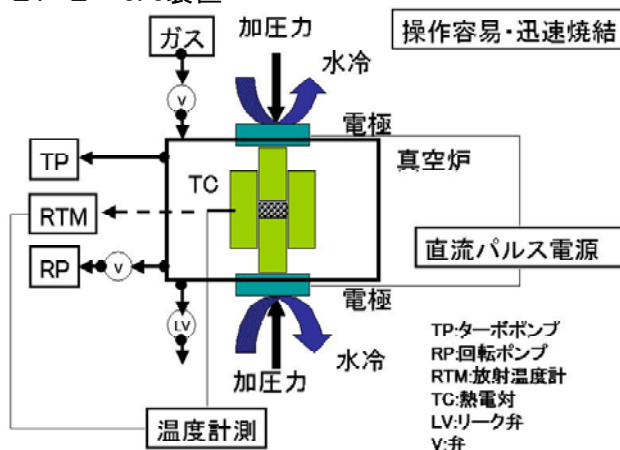


図1 SPS装置

SPS 装置は、図1の放電プラズマ焼結機（住友炭鉱株式会社製（現：SPS シンテックス 株）Dr.SINTER SPS-1030）を用いた。

2. 3 成形型

焼結型は、グラファイト材質で図2の形状、を用いた、但し離型効果を高めるために円盤成形型は、上下のパンチにカーボンシート（直径20mm、厚さ0.2mm）を各1枚挟んだ。

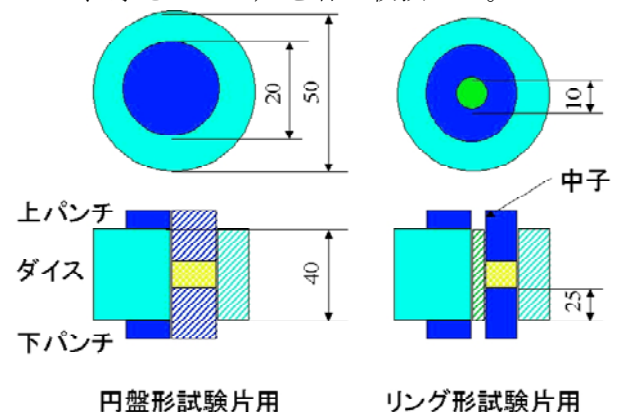


図2 成形型

また、リング成形型は、中子にはカーボンシートを巻きつけ瞬間接着剤にて仮止めを行い、繋ぎ目には炭素粉末を塗布した。また上下パンチにはリングのカーボンシートを各1枚挟んだ。

なお、ダイス内側にはいずれもカーボンシートを巻きつけパンチを挿入した。1次焼結後、表面に付着するカーボンシートをカッターで外

したものをも所定の温度にて二次焼結し、研磨紙 #180、#240 及び #400 にて研磨をした。

2. 4 磁気特性の測定

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㈱製 BH5300UV）にて評価した。

そのテストピースとコイルサンプルの写真を図 3 に示す。写真左側には大きさの比較のため 1 円硬貨を写している。



図 3 磁気特性測定用試料

3. 実験結果及び考察

3. 1 円盤形試験体製造

3. 1. 1 成形条件

制御可能な成形条件として、選んだものは、加圧制御パラメータとして(1)除荷時期〔荷重を除くタイミング〕と(2)初期加圧〔初期にパンチに加える荷重〕また、温度制御パラメータとして(1)保持温度〔焼結開始温度〕(2)保持時間〔焼結開始温度を維持する時間〕(3)昇温勾配〔873K から焼結開始温度まで昇温する時間〕(4)冷却勾配〔焼結開始温度から 873K まで冷却する時間〕最後に、2 次処理の効果を検討するため、(後処理の有無と実施温度を検討し、実験誤差を求めため計 8 条件を検討した。

3. 1. 2 実験結果及び考察

得られた比重と、磁化率比を SN 比の考え方をういて、各向上に起因するパラメータとして

整理すると

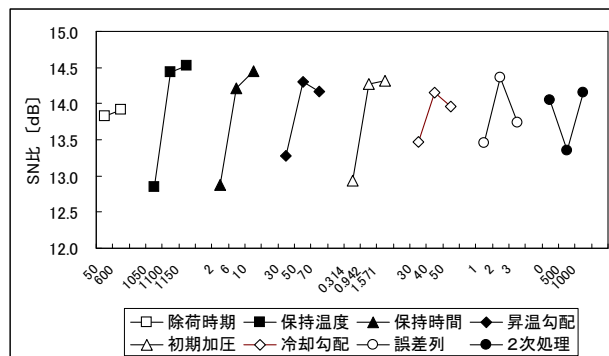


図 4 比重向上のためのパラメータ

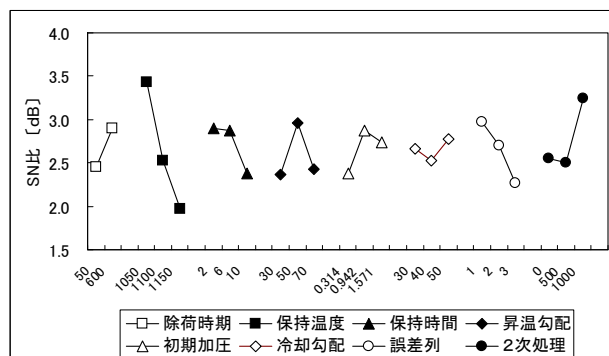


図 5 磁気特性向上のためのパラメータ

図 4 から焼結性向上のためには、(1)昇温勾配は大きい程良く、(2)保持時間は長い程良く(3)保持温度は、高い程良く、(4)初期加圧も大きい程焼結性が改善される。

一方、図 5 から磁気特性の改善には、(1)保持温度が低い程良く、(2)後処理温度が大きい程良いとなり、保持温度では焼結性と磁気特性で条件が相反することが分かる。

3. 2 リング形試験体製造

3. 2. 1 成形条件

円盤形製造で抽出したパラメータより、重要と思われる(1)昇温度勾配(2)保持温度(3)保持時間及び(4)2 次処理温度を成形パラメータとして L9 直交表にて割付けて成形実験を行った。

3.2.2 焼結体

得られた焼結体を図6に示す。

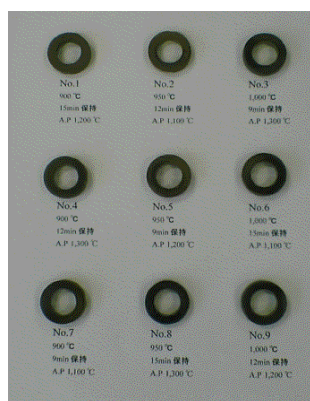


図6 焼結体

3.2.3 実験結果及び考察

実験 番号	昇温時間 [sec]	保持温度 [K]	保持時間 [sec]	2次処理 [K]	比重(平均)	磁化率比
1	300	1,173	900	1,473	4.63	0.33
2	300	1,223	720	1,373	4.41	0.23
3	300	1,273	540	1,573	4.72	0.45
4	600	1,173	720	1,573	4.67	0.41
5	600	1,223	540	1,473	4.73	0.33
6	600	1,273	900	1,373	4.70	0.31
7	900	1,173	540	1,373	4.67	0.32
8	900	1,223	900	1,573	4.78	0.49
9	900	1,273	720	1,473	4.97	0.35

図7 比重結果とパラメータ

図7からリング形の比重向上に關与するパラメータ及び磁気特性向上に關するパラメータをSN比により整理すると、それぞれ図8及び図9となる。

比重向上のためには、昇温勾配が大きく、保持温度が高く、保持時間が長かつ2次処理温度が高い方が良いことが分かる。

また、磁気特性向上のためには、昇温勾配と2次処理温度が高い方が良いことがわかる。

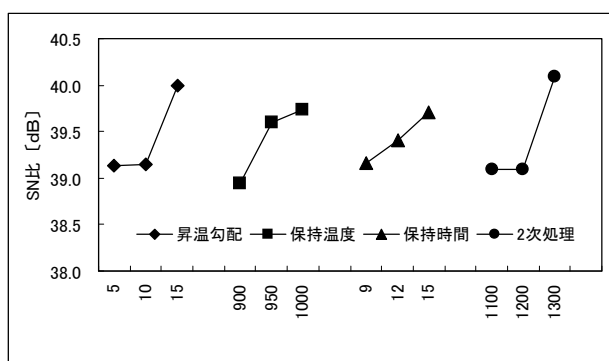


図8 比重結果とパラメータ

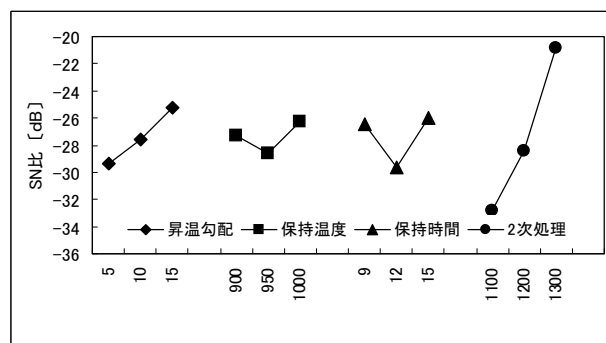


図9 磁気特性結果とパラメータ

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ようすをSEM観察した。観察は破面(図10)の外周部(図11)、中間部(図12)、内周部(図13)について行った。

外周部は結晶粒の大きさに大きなバラツキがあり、粒成長が進んでいるのが分かる。しかも個々の結晶粒の大きさがかなり大きくなっている。これは試料の外側に熱の集中があるものと考えられる。

中間部は外周側と内周側の間の様相を呈しており、粒成長の大きさがさまざま、大きいものから小さいものまで存在している。

内周部は結晶粒の大きさにバラツキは少ないが、空孔が多く残留しているのが分かる。

これらはSPSの後、電気炉にて2次処理を施したものであるが、SPSでの焼結の状態がそのまま残っているように思われる。焼結の過程で、結晶の不均一が発生し、これが磁気特性にも影響を与えていると考えられる。

焼結保持温度よりさらに高い2次処理温度を与えると、焼結体の粒成長はさらに進むように見うけられるのは、焼結条件としての温度設定がまだ低いということを示唆している。

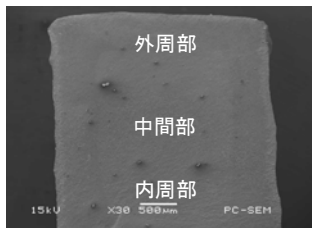


図 10 試料の破断面

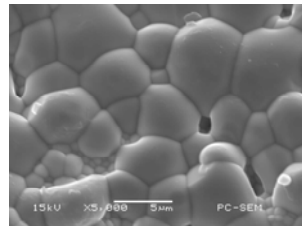


図 11 外周部

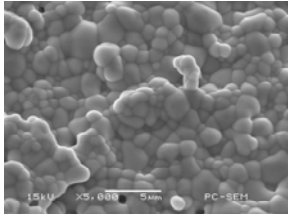


図 12 中間部

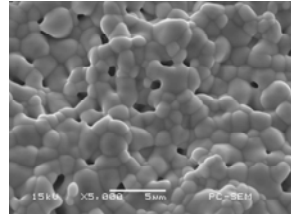


図 13 内周部

(図 11・12・13 平成 17 年度日本自転車振興会

競輪補助の分析機能付き電子顕微鏡使用)

磁気特性において、再度加熱することで特性が良くなったのは、2 次処理の再加熱により結晶粒が大きくなることで、材料内の残留空孔が減少したために起こったと考えられる。

本材料の磁気特性は B-H カーブから残留磁束密度／飽和磁束密度 (Br/Bm) の比をとり、この値の 0.8 を市販レベルとして比較評価した。

図 14、図 15 にそれぞれの特性を示す。

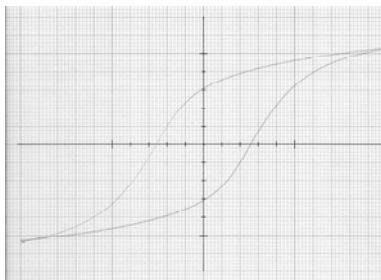


図 14 試作品の B-H 特性

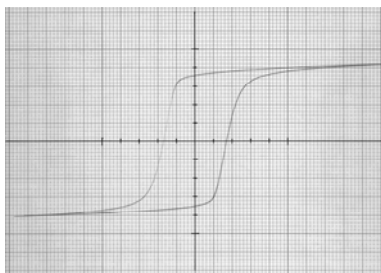


図 15 ターゲット B-H 特性

試作品は、比重測定からも完全焼結に至っていない可能性が見られ、磁気特性の Br/Bm 比は 0.6 程度と、まだ市販品に及ばない。

焼結プロファイル曲線においては、所定の焼結保持時間内で、試料の収縮がほぼ一定に達した様相を呈したので、焼結が完了したと判断した。

ただ、これはこの温度での反応を終えただけであって、さらに高い温度にすれば、また反応が進むことになる。

3. 3 考察

低真空状態で電子顕微鏡により撮影した断面像を図 16 に示す。

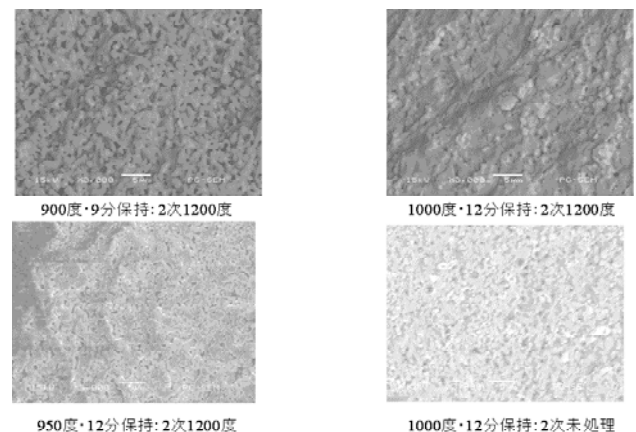


図 16 LVSEM 像

(平成 17 年度日本自転車振興会競輪補助

の分析機能付き電子顕微鏡使用)

昇温勾配はやや異なるが、保持温度が高いほど緻密になっている事が分かる。また 2 次処理の有無で、未処理品より処理品の方が緻密な焼結となっている。

4. まとめ

「成果」

最終必要な形状(ネットシェイプ)に焼結するための焼結条件を SN 比の考えにより検討した。その結果、実験範囲の条件では安定してリング

形試験が作製できるようになったが、磁気特性上は今一步目標値に到達しなかった。

「今後の課題」

- ①焼結温度の 30 ～ 50K 範囲での調整。
- ②成分構成比を変えた場合の検討。
- ③磁気特性とパラメータの関係の検討。

文献

- 1) 羽多野重信外 2 : 「粉体技術最前線」、工業調査会、(2003)
- 2) 椿淳一郎外 2 : 「粒子・粉体工学」、日刊工業新聞社、(2002)
- 3) 伊藤光弘 : 「粉体機器・装置の基礎」、工業調査会、(2005)
- 4) (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)
- 5) 石丸安彦 : 「粉末冶金の基礎と応用」、技術書院、(1993)
- 6) 守吉祐介外 6 : 「セラミックスの焼結」、内田老鶴圃、(1995)
- 7) 幾原雄一 : 「セラミック材料の物理」、日刊工業新聞社、(1999)
- 8) 上垣外修己外 1 : 「セラミックスの物理」、内田老鶴圃、(2004)
- 9) John Keith Beddow : "Particulate Science and Technology", Chemical Publishing Co.,Inc.、(1980)
- 10) M.N.Rahaman : "Ceramic Processing and Sinter", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., (2003)
- 11) 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)
- 12) 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)
- 13) 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)

代替Crめっきを目指したW系合金めっきの開発

機械電子・金属材料担当 安田 吉伸

6 価クロム (Cr^{6+}) はクロム (Cr) めっき、クロメート処理等の表面処理液に多量に使用されている。しかし Cr^{6+} は発ガン性物質であり、 Cr^{6+} を使わない表面処理法の開発が急務になっている。

本研究では、Cr めっきの代替めっきとして考えられる鉄-タングステン (Fe-W) 合金めっきに着目し、試作した。

1. はじめに

Cr^{6+} は Cr めっきやクロメート処理等の表面処理に多量に使用されている。しかし、その毒性からその使用を控える動きが進んでいる。

Cr めっきはめっき液に大量の Cr^{6+} を使用しており環境負荷が高く、代替処理が検討されている⁽¹⁾。

W は耐摩耗性等に優れた金属であり Cr の代替金属として有効であるが、W 単独ではめっきはできず、鉄系金属とのみ合金めっきとしてめっきを行うことができる⁽²⁾。

昨年度の研究においては、ニッケル-タングステン (Ni-W) 合金めっき、および Fe-W 合金めっきの試作を行った。しかし、クロムめっきの硬度 (HV750 ~ 1000) に比べ HV300 ~ 680 と代替めっきとしては不十分な値であった⁽³⁾。今年度は Fe-W 合金めっきを中心にさらなる高硬度化を目指し Fe-Ni-W 系、Fe-W 系について試作を行った。

2. Fe-Ni-W合金めっき

昨年度の結果から Ni-W 合金の方が Fe-W 合金より硬度等に優れていた。そこで、Fe-W 合金に Ni を合金化させることで Fe-W 合金の高硬度化を図った。

2-1. 実験方法

今回の研究ではめっき液中の W 濃度を一定とし Fe と Ni の成分比を変化させその影響を調べ

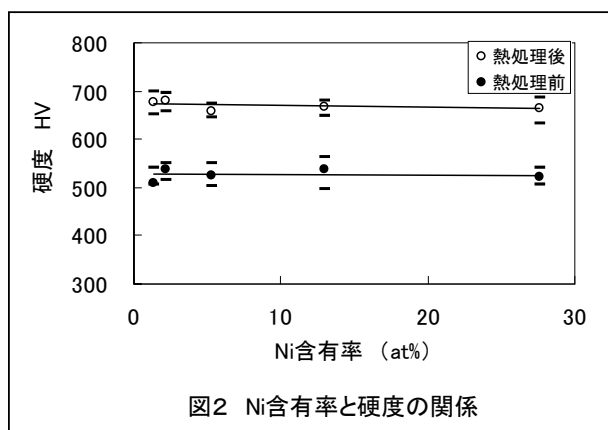
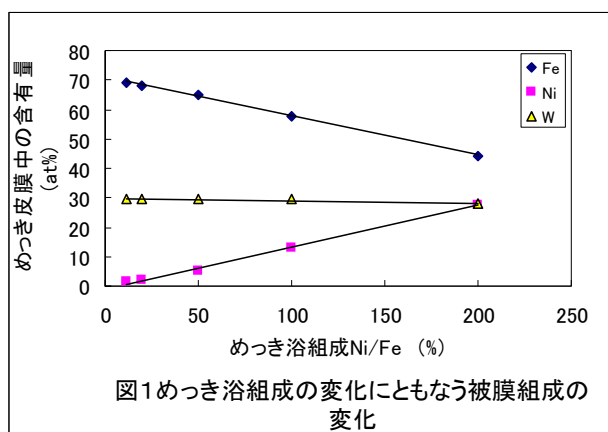
た。めっき液は硫酸ニッケル 6 水和物、硫酸鉄 (II) 7 水和物、タングステン酸ナトリウム 2 水和物を金属イオン源としアンモニア塩、クエン酸塩を添加し作製した。めっき槽は 500 m L または 1000 m L ビーカーを使用した。めっき条件は電流密度 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ 、浴温 60°C を基本条件として行った。陽極には白金チタン不溶性電極を、陰極には銅板を使用した。皮膜組成は蛍光 X 線分析装置を用い、ファンダメンタル法で求めた。硬度の測定は試料をエポキシ系樹脂に埋め込み、皮膜断面を鏡面研磨しマイクロビッカース硬度計を用いて測定した。

脱ガス処理として 180°C 、4 時間、大気中で熱処理を行った。

2-2. 結果

図 1 にめっき膜の組成を示す。めっき液の Ni と Fe の浴組成比を変化させることで被膜組成を変化させることが可能であった。このとき W の濃度は大きく変化はしなかった。

図 2 に Ni 含有率と硬度の関係を示す。Ni 含有率が上昇しても硬度には大きな影響はなかった。しかし熱処理を行うことで硬度は上昇し約 HV700 となった。以上より硬度の向上には Ni を添加するよりも熱処理を行うことが有効であることがわかった。



3. Fe-W合金めっき

Ni を加えることで高硬度化を図ったが大きな向上は見られなかった。また、Ni は金属アレルギー物質であることからその使用量は少ない方が望ましい。そこで Fe-W 合金めっきの作製条件最適化することで高硬度化を図った。今年度は Fe-W 合金めっきについてめっき時の電流密度を変化させその影響について調べた。

3-1. 実験方法

めっき浴組成は硫酸鉄（Ⅱ）7水和物または塩化鉄（Ⅱ）4水和物を鉄イオン源とし、タングステン酸ナトリウム 2水和物をタングステニオン源、アンモニア塩、クエン酸塩を添加し作製した。浴温 60℃とし、電流密度は 0.025～0.100A/cm² まで変化させ総電荷量を 2160C とした。めっき前後の基板重量から析出速度を求めた。また Fe を 2 価、W を 6 価と仮定し電流効率を算出した。被膜組成、硬度、熱処理につい

ては Fe-Ni-W 合金めっきと同様に行った。

3-3. 実験結果

図 1 に電流密度と析出速度、電流効率の影響を示す。電流密度を上昇させることで析出速度は上昇したが、電流効率は大きく減少した。

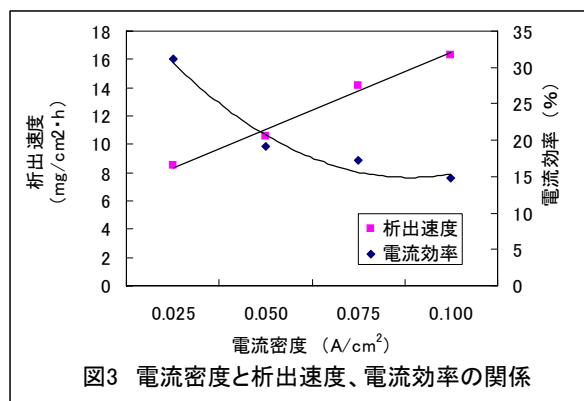


図 4 に電流密度と W 含有率の関係を示す。電流密度上昇にしたがって W 含有率は上昇した。

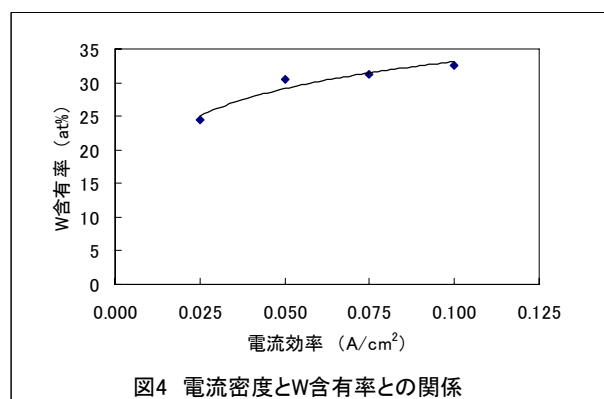
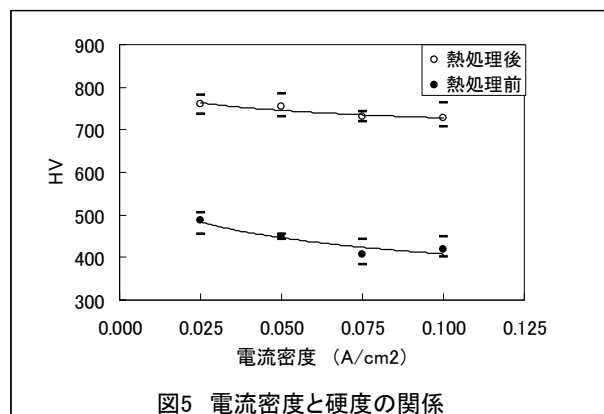


図 5 に電流密度と硬度の関係を示す。電流密度が低いほど電流効率が上昇した。さらに熱処理を加えることで HV500 から HV780 へと硬化した。JIS の規定ではクロムめっきの硬度は



HV750 以上となっており、今回の結果はそれを満たしている。

図 6 に電流密度 $0.050\text{A}/\text{cm}^2$ で作製した試料について熱処理前後の表面写真を示す。熱処理前はクラックの発生は見られなかったが、熱処理後にはクラックが発生した。

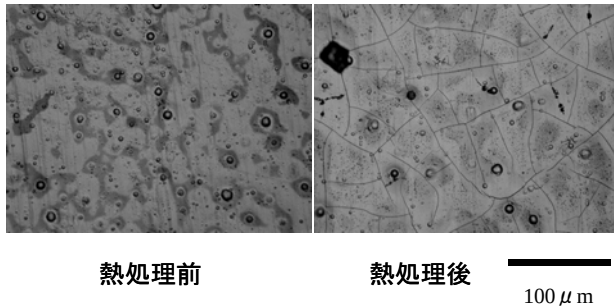


図6 熱処理前後の光学顕微鏡写真

このような変化は 0.025 、 0.075 、 $0.100\text{A}/\text{cm}^2$ でも同様であった。このようなクラックはクロムめっきにも発生しており、潤滑油の保持に役立っており、Fe-W 合金めっきにおいても同様の効果が期待できる。

4. まとめ

1. Fe-W 合金めっきに Ni を添加した Ni-Fe-W 合金めっきを試作した。Ni を添加することによる硬度の上昇は見られなかった。
2. Fe-W 合金めっきを熱処理することで高硬度化を図った。その結果最大で HV780 となり JIS 規格のクロムめっきの硬度規格 HV750 以上に適合する値となった。
3. 熱処理を行うことでめっき膜にクラックが発生した。このようなクラックは潤滑油の保持に役立つことが期待できる。

今後の研究課題

- ・ Fe-W 合金めっきのさらなる高硬度化
- ・ Fe-W 合金めっきの耐食性の向上
- ・ 熱処理条件の最適化

本研究は（社）日本自転車振興会補助物品め

っき評価測定装置（平成 16 年度）および分析機能付き電子顕微鏡（平成 17 年度）を利用して行った。

文献

1. 星野重夫；クロムめっきの発展と環境問題，表面技術, 56,302, (2005)
2. 渡辺徹；ナノ・プレーティング，p14，日刊工業新聞 (2004)
3. 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16年度研究報告 (2005)

水熱合成による機能性無機材料の研究開発

－酸化チタン光触媒の諸物性について－

機械電子・金属材料担当 阿部弘幸

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

光触媒である酸化チタンの基礎的研究が始まったのは1970年頃であるが、現在では様々な用途に利用され始めている。その主なものは、①有機物を酸化分解する効果または②光親水性の効果を利用したものである。

ここでは、光触媒の基礎物性である光特性と熱的特性の諸変化を確認する試験を行った。

2. 試料調整

市販のアナターゼ型酸化チタンとルチル型チタンを用意し、アナターゼ型酸化チタンについて電気炉で乾式熱処理（400,500,600,700,800,1000℃×30分）及びマイクロウェーブ分解装置で湿式熱処理（密閉容器中 試料1g/水10ml、200℃×20分）した。

3. 拡散反射率の測定

上記、熱処理をした試料の積分球を使った拡散反射率（島津 自記分光光度計 UV-3150）を示す。

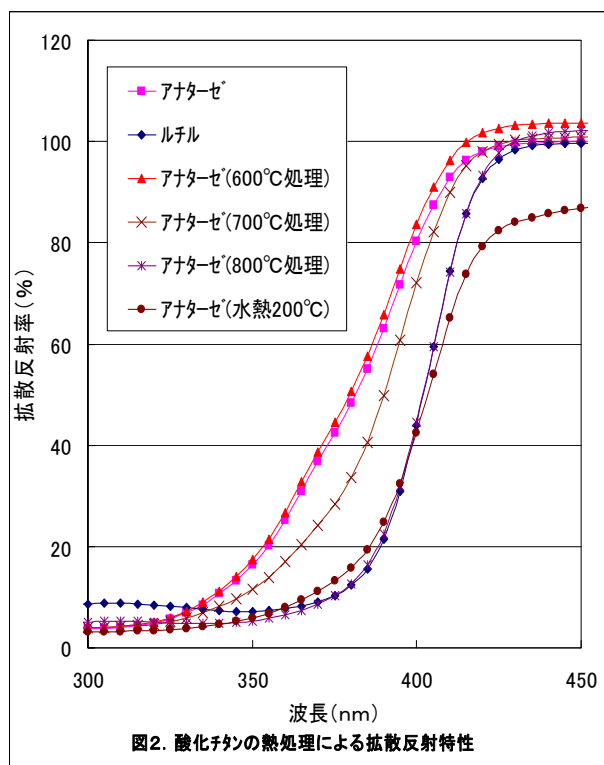
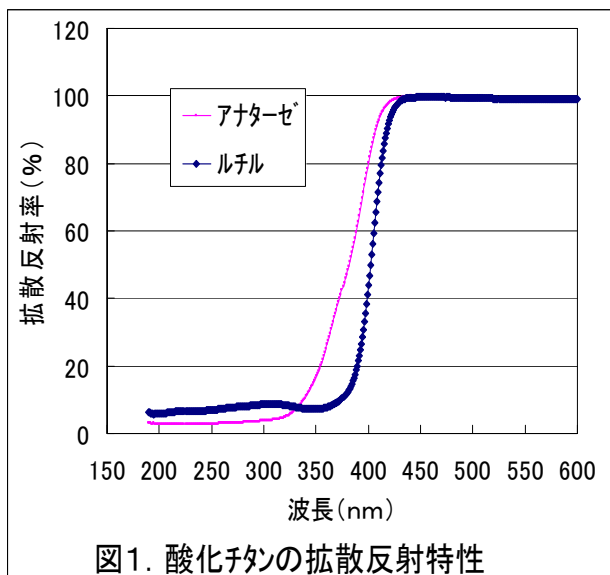


図1でわかるように、ルチル型もアナターゼ型も400nm以下の紫外領域では紫外線吸収を示している。光触媒活性の高いとされるアナターゼ型より、ルチル型の方が紫外線吸収の落ち込みが早いことが測定された。

また、アナターゼを乾式熱処理した試料では、600℃までは、元のアナターゼ型と同じ拡散反射特性を示し、700℃処理では、アナターゼ型とルチル型の間的特性を示し、800℃処理ではルチル型の特徴を示した。

4. X線回折測定

各試料をX線回折測定(リガク RINT2200V/PC)した。熱処理の温度が上がるにつれて、アナターゼ型の回折パターンが、ルチル型のそれに変化していき、拡散反射の測定結果と同じ

ように 800℃ 処理では、殆どルチルのパターンとなった。

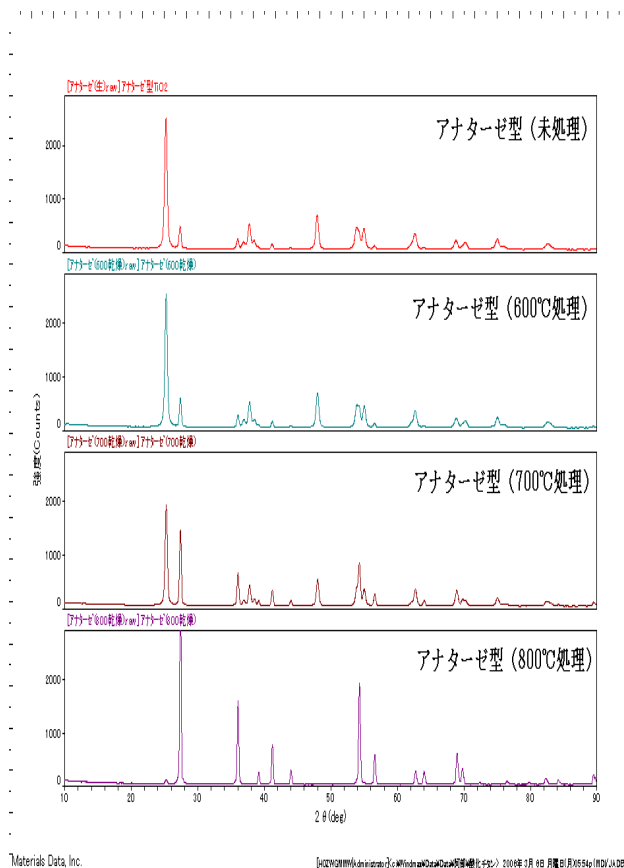
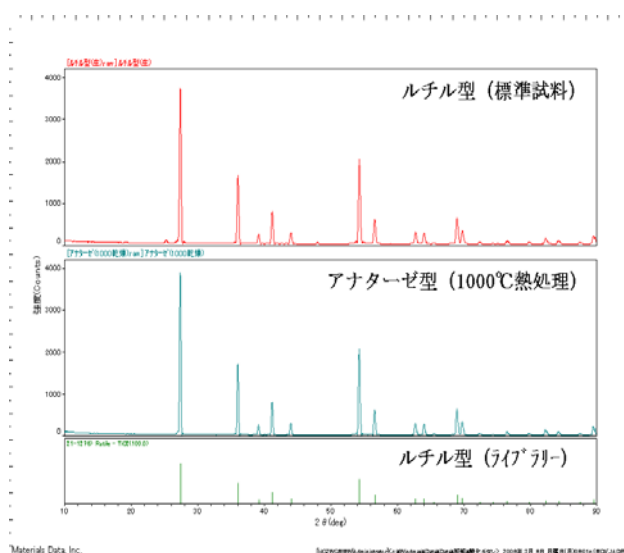


図 3. 熱処理した酸化チタンの X 線回折結果

尚、下図には、市販のルチル型標準試薬と 1000℃ 処理したアナターゼ型試料を示したが、前者には、僅かにアナターゼ型の回折パターンが見られ、ごく少量のアナターゼ型が混在するものと思われる。一方、1000℃ で処理すると完全にルチル型に変化することがわかる。



5. まとめ

拡散反射特性において、ルチル型とアナターゼ型とでは、400 nm 近傍で違いが見られた。また、700℃ 以上で乾式熱処理すると、アナターゼ型はルチル型に結晶構造が変化することを確認した。

文献

- (1) 清野学「酸化チタン～物性と応用技術」技報堂出版
- (2) 埴田博史「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) 安保正一「高機能な酸化チタン光触媒」NTS

超臨界流体による廃棄資源の有用化合物への変換

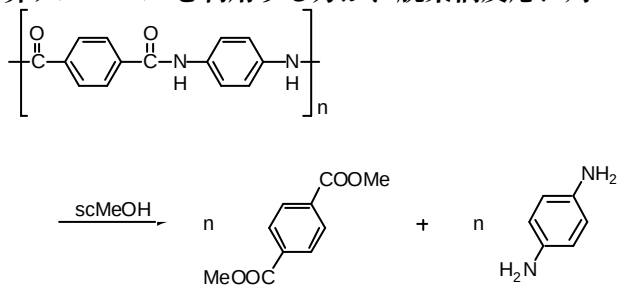
高島支所 上田中 隆志

アラミド繊維は高強度、高耐熱性繊維として産業資材分野において、様々な用途に用いられている。今回、超臨界流体によるリサイクルについて検討することを目的に、超臨界メタノールによりポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の分解を行ない、分解率ならびにモノマーの収率について検討を行なった。その結果、超臨界メタノールによる分解は困難であることがわかった。

1. はじめに

環境調和型プロセスの構築を目的として、超臨界流体を用いるプロセス開発が検討されている[1, 2]。たとえば、二酸化炭素(臨界温度 $T_c = 31^\circ\text{C}$, 臨界圧力 $P_c = 7.1\text{ MPa}$)は室温に近い条件で超臨界状態になるため、有機化学反応における溶媒の代替として用いる試みが行われている[3]。また、水($T_c = 373^\circ\text{C}$, $P_c = 22.3\text{ MPa}$)は亜臨界から超臨界条件で酸性度が高くなるため、触媒を加えなくても酸触媒反応が進行することが報告されている[4]。

近年では、水、二酸化炭素だけでなく、アルコールの利用も注目されている。超臨界アルコール中、無触媒条件での還元反応[5]、アルキル化[6]などが進行することが報告されている。また、超臨界アルコールを用いる廃棄物のリサイクル技術も検討されている。たとえば、電線被覆に用いられている架橋ポリエチレンは、超臨界メタノール($T_c = 239^\circ\text{C}$, $P_c = 8.1\text{ MPa}$)によって脱架橋され、リサイクル可能なポリエチレンが回収できる[7]。この場合、超臨界水の利用に比べて、超臨界アルコールを利用の方が、脱架橋反応に対



スキーム 超臨界メタノールによる PPTA の分解

して有利である。このように、超臨界アルコールは超臨界水にない性質を示すことがあり、廃棄物のリサイクルや化学反応に対して有用な反応場・反応試薬となりうる可能性がある。本研究では超臨界アルコール中での廃棄資源のリサイクルおよび有用化合物への変換について検討を行うことを目的とする。今回は高強度、耐熱性繊維として産業資材用途で用いられているポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)(PPTA)の超臨界アルコール中におけるモノマーへの分解反応について検討を行なったので報告する(スキーム)。

2. 実験

装置 反応容器には SUS316 チューブ(外径 9.52 mm, 肉厚 1.7 mm)の両端を高圧ナット(Swagelok)で閉じたものを使用した。本容器の内容積は約 3 ml である。また、加温にはソルトバスを用いた。また、条件検討のために平成 17 年度日本自転車振興会競輪補助により整備されたプラスチック相容化装置も利用した。

実験操作 試料 0.15 g およびメタノール 1.5 ml を片端のナットを締めた反応容器に入れた。他端のナットも締め、この容器を所定温度に加温したソルトバスに浸漬することにより昇温した。容器をソルトバスに浸漬した時点を反応開始時間とした。所定時間後、反応容器をソルトバスより取り出し、すぐに水浴に浸漬させることで冷却し、反応を停止させた。容器片端のナットを開け、内容

物を取り出した。固形分およびアルコール溶液を減圧濾過により分離した。固形分は乾燥後、重量を測定し、溶液中の分解生成物の分析はガスクロマトグラフ(GC-FID)を用いた。

3. 結果と考察

超臨界メタノール中での PPTA の反応について検討した。本反応の反応式をスキームに示す。PPTA が分解するとテレフタル酸ジメチルおよびパラフェニレンジアミンが生成する。しかし、パラフェニレンジアミンの生成は確認できなかった。これはアミノ基が容易にメチル化を受け、N - メチル化誘導体を生成するためだと考えられる。実際、ガスクロマトグラフ-質量分析装置により、いくつかの生成物の構造解析を行ったところ、N - メチル、ジメチル、トリメチルおよびテトラメチル体の生成を確認した。

次にいくつかの反応条件での PPTA の分解における固体およびモノマーの収率の結果を表に示す。ここでモノマー収率はテレフタル酸ジメチルの収率を示している。表より 300 °C で反応した場合、固形物の回収率が高いことから、300 °C ではほとんど分解が進行しなかったことが分かる。一方、350 °C で反応を行なった場合には固形物の回収率が低くなり、300 °C に比べて分解が進んだことがわかる。しかし、350 °C で反応を行った場合には固形物収率は低下したものの、モノマーの収率は 1 % にとどまった。これは、分解は進んだが、分解途上であるため、大部分の分解物がメタノールに可溶なオリゴマーとして存在したためであると考えられる。

表 超臨界メタノールによる PPTA の分解における固形物およびモノマーの収率.

温度 / °C	反応時間 / h	収率 / %	
		固体	モノマー
300	1	> 99	< 1
300	3	> 99	< 1
350	1	88	1

4. 今後の課題

超臨界アルコールによるアラミド繊維の分解において、今回の反応系で効率よくモノマーを回収することは困難であった。この系における分解性の向上については今後の検討課題としたい。そして、他の廃棄物の超臨界流体中での反応についても検討を行ない、リサイクルおよび有用化合物への変換について検討を行なう予定である。また、平成 17 年度日本自転車振興会競輪補助物件（プラスチック相容化装置）を用いて詳細な条件検討を行う予定である。

文献

1. 佐古 著, 超臨界流体 -環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開 -, アグネ承風社 (2001).
2. Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi eds., *Supercritical Fluids -Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002.
3. J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.*, **99**, 543-564(1999).
4. Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1908-1918(2000).
5. T. Kamitanaka, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4551-4553(2003).
6. Y. Takebayashi, Y. Morita, H. Sakai, M. Abe, S. Yoda, T. Furuya, T. Sugeta, K. Otake *Chem. Commun.*, 3965-3967(2005).
7. 後藤, 山崎, 岡島, 菅田, 三好, 林, 佐古, 高分子論文集, **58**, 703-709(2001).

地域産業におけるデザイン創作支援

能登川支所 小谷 麻理

地域産業の製品開発にはどのような可能性があるのか、自分たちにしか出来ない価値を検討し、滋賀県らしさをデザインに効果的に活用するために、「滋賀の色」をテーマに、画像の収集、色の抽出、デザインの作成や提案、人材の育成を行った。

1. はじめに

市場では価格競争が激しく、どこでも出来るモノがあふれ、県内製造業においても、その安価競争には限界があった。

その中では自分たちの優位性を活かし、自分たちにしか出来ない価値を提案することが必要であり、デザインをどのように役立てるかかが課題であった。

そこで、色にも、柄にも、プレゼンテーションにも理由（ストーリー）を付けることによって差別化へと結び付け、さらにその理由（ストーリー）には滋賀県の企業にしか出来ない「滋賀県らしさ」を付加することを検討した。

さらに、それを支え、作り出す人材の育成にも取り組んだ。

2. デザイン創作のための研究、支援

「滋賀の色」は平成15年度から開始し、県内の画像の収集、色の抽出、デザインソースの作成、展示を行ってきた。

今年度はデジタル一眼レフカメラとテキスタイルデザインシステムを更新し、画像データの処理やデザインの作成能力時間が向上した。そこで、1枚の画像から色を抽出するのではなく、今まで収集した画像を四季に分類し、「四季の色」を作成した。

<「四季の色」作成手順>

①約1900枚の画像から撮影日を基準に春（3，4，5月）夏（6，7，8月）秋（9，10，11月）冬（12，1，2月）に分類。

②春夏秋冬、各季節から季節感のある30画像を選び出す。

③さらに30画像から特色のある15画像に絞り込む。（図1 春15画像）

④画像それぞれから主となる色、3色を抽出。（図2 3色抽出）



図1：春15画像

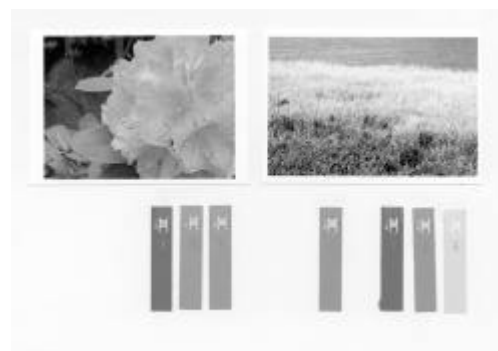


図2：3色抽出（目視、DICcolorguideを使用）

- ⑤ 15 画像から 45 色を抽出。(第 1 グループ)
- ⑥ 15 画像全体のイメージ、類似色を考慮し 20 色程度に絞り込み。(第 2 グループ)
- ⑦ さらに絞り込み、8～10 色の基準色を決定。
- ⑧ DIC color guide ナンバーの他、RGB 値、PANTON カラーナンバーも測色。(図 3：測色)



図 3：測色 (DIC color guide を簡易型測色計で測色)

- ⑨ これらの色を利用して、織物シミュレーションに活用。春夏秋冬のテキスタイルデザインソースを作成。

テキスタイルデザインシステム上に基本デザインを作成しておけば、上記の作業で色が数値化されているため、春夏秋冬の色替えデザインを作成する作業は安易になる。春夏秋冬それぞれ特色のあるカラー傾向があり、日本の特色である「季節」を付加価値にしたデザインが作成できる。しかし、今回抽出した色は画像、抽出作業共に数が少なく、四季の色を限定するにはいたっていない。

3. 人材育成、デザイン支援

当センターでは研究開発した成果や技術移転を積極的に推進しており、技術支援や共同研究をととして企業技術者のデザイン力向上を支援するために研究会を実施している。今年度のデザイン研究会では「滋賀の色」をテーマに画像の収集から色の抽出、決定を行った。抽出した「滋賀の色」滋賀オリジナル 2006S/S カラーは湖東繊維工業協同組合の研究グループ、近江デザイン研究会に引き継がれ、試織し同組合展示会等で成果発表した。

<滋賀の色 2006S/S 作成記録>

- ① 滋賀県に居るからこそ見つけられる美しい画像を持ち寄り (約 50 枚) イメージと合わせ (図 4)、色を抽出。



図 4 画像、イメージする言葉、色の抽出

- ② 色相・明度・彩度を意識して色の絞り込み作業を繰り返す (図 5)。2006 年流行予測色も考慮し、160 色を 54 色まで絞り込む。



図 5 画像、イメージする言葉、色の抽出

- ③ 54 色を織物企画に使用しやすいようにさらに 34 色まで絞り込み、テキスタイルデザインシステムでシミュレーションを作成。(図 6)



図 6 絞り込み作業とシミュレーション

- ④ タテ・ヨコ共通のマス見本の他、参加企業がヨコ系に各々の企画やアイデアを取り入れた試織を作成。展示会等で発表。(図 7)



図7 展示風景（コラボしが21）

「滋賀の色」の活用については平成15年度から17年度にかけ、画像の撮影、色の抽出、デザインの作成、デザイン関連機器の活用等を支援してきた。今回の近江デザイン研究会の試織の他、自社の製品開発に利用し、製品化されている他、企業や製品のイメージポスター等（図8）に使用する等、様々な用途、要望に併せて応用、活用されるようになっている。



図8 滋賀麻工業(株)／製品イメージパネル

4. まとめ

厳しい経済状況が続き、誰もがどこでも同じモノを作ることが可能になり差別化が容易でない状況の中、一層の高付加価値化や差別化が必要となり、特に国際競争の激しい地域産業にとっては重要な課題となっている。優れた製品を開発しても、市場に対し効果的なプレゼンテーションが行えなければその価値は無くなってしまう。

地域産業におけるデザイン創作支援「滋賀の色」は、何かデザインの役に立つ情報を探すためにスタートし、デザインの理由（ストーリー）を明確にした製品の開発、理由（ストーリー）を付加価値として効果的に活用するのが目的であった。

また、「滋賀の色」は研究と同時に企業に向け普及啓発を進め、滋賀の風景を撮影し、色を抽出する作業は折しも団体商標登録時期とも重なり、企業への「こだわり」の提案に繋がっていった。

自分たちに出来ること。自分たちしか出来ないこと。このこだわりが、地域産業が本来保有している信頼（知名度）・独自性・希少性・優位性であり、滋賀の優れた製品を made in 滋賀、design for 滋賀として国内、海外市場で通用するブランドの確立に繋がると考える。

浜ちりめんの洋装化に関する研究

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、洋服の一素材としての適応性の検証を目的に、消費性能試験として風合い測定と光沢度の測定を行った。婦人用夏用薄手地用の評価式から求めた総合風合い値や光沢に関して、浜ちりめんは、一般的に用いられている洋服地と同程度の特性があった。そこで、浜ちりめんを使った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、高級な和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。京都の産地を中心に、和服地によってデザインされた洋服が商品化されているが、それらは和服を強く意識したデザインが大半であるため、着用者や着用場面が限られている。さらに、和服地の取扱い難さのマイナスイメージが、和服地普及の難しさの要因のひとつとなっている。

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た。

洋服素材としての浜ちりめんの問題点や改善点を明確にし、浜ちりめんの洋服素材としての可能性について検討することを目的とした。

2. 方法

2. 1 試料

試料は、和服地 6 種と一般的な洋服地 4 種の計 10 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。

表 1 試料の詳細

名称	種類	組織	厚さ(mm)	密度(本/cm)		実測織度(D)		重さ (mg/cm ²)
				縦	横	縦	横	
インドシルク	絹100%	平	0.28	40.4	28.0	42	312	3.5698
シルクデシン	絹100%	平	0.20	55.1	37.7	63	84	2.9980
ヴァルジョーゼット	毛100%	梨地	0.42	31.5	23.6	266	266	8.3535
バックサテンジョーゼット	ポリエステル100%	梨地	0.43	83.7	40.6	80	150	7.1347
古代 (浜ちりめん)	絹100%	平	0.47	80.1	16.8	81	420	6.9405
一越 (浜ちりめん)	絹100%	平	0.33	94.7	24.7	81	243	6.4148
変わり一越 (浜ちりめん)	絹100%	平	0.32	58.2	23.3	108	339	6.0763
変わり三越 (浜ちりめん)	絹100%	平	0.36	55.9	22.8	108	変わり糸 312 平糸 336	5.6893
東雲 (浜ちりめん)	絹100%	平	0.39	61.4	23.0	108	変わり糸 288 平糸 252	5.9364
精華 (越後ちりめん)	絹100%	平	0.30	53.0	22.5	135	297	5.5576

2. 2 消費性能試験方法

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った。風合い評価は、布の力学特性、表面特性を KES-FB システム（カトーテック株式会社製）を用いて測定し、婦人用夏用薄手布地用の評価式を用いて、基本風合い値 HV と総合風合い値 THV を求めた。

光沢度は、光沢計（GM-268 ミノルタ株式会社製）を用いて測定した。

2. 3 浜ちりめんを使った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フォーマルウェアを試作した。

3. 結果および考察

3. 1 風合い、光沢度の測定結果

図 1 に、KOSHI、FUKURAMI、NUMERI の 3 つの基本風合い値を示す。「古代」の KOSHI の

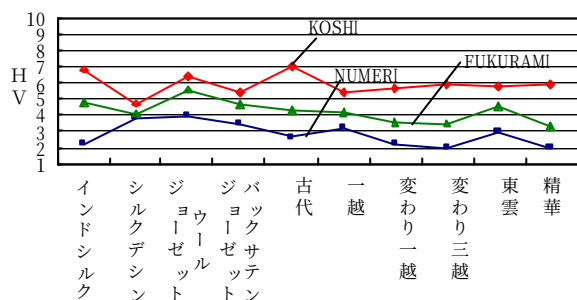


図1 基本風合い値

値は他の試料に比べて大きかった。「古代」は緯糸に太い糸を用いており、こしのある布であるという特徴が現れている。

図2に、総合風合い値を示す。一般的な布は2.5～3.5に入ると言われている。浜ちりめんの総合風合い値は2.50～2.88で、「古代」の値はやや低めであったが、今回試料に用いた一般的な洋服地の2.71～2.91と比較して、大きな差はみられなかった。縮緬は、代表的な強撚糸織物であるが、ジョーゼットやクレープデシンも強撚糸織物であることも総合風合い値に大差がなかった一要因であると思われる。

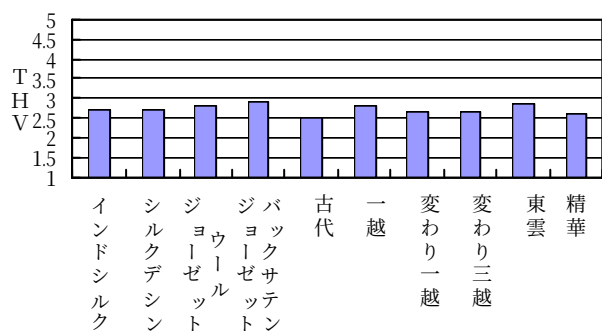


図2 総合風合い値

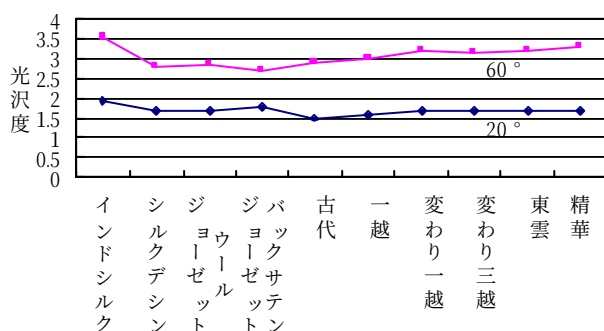


図3 光沢度

図3に光沢度の測定結果を示す。絹織物の特徴として、光沢の美しさがある。光沢についても浜ちりめんと洋服地との差は小さかった。

以上のことから、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分かった。

3. 2 浜ちりめんを使ったフォーマルウェアの試作

試料の中で、総合風合い値と NUMERI の値が最も高かった「一越」を用いて、マーメードラインのウエディングドレスのデザインを試作した。浜ちりめんは、体のラインによく沿い、美しいラインが形成できた。オーガンジーやライNSTONEを使用し、浜ちりめんと調和しながらも、あえて和を感じさせない作品が完成できた。



写真1 浜ちりめんを使ったウエディングドレス（滋賀県立大学学生作品）

4. まとめ

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分かった。

今後の課題として、洋服素材の中での浜ちりめんの位置づけを明確にしていく必要がある。

また、取扱いに関する評価（洗濯寸法安定性等）を行う必要がある。

謝辞

本研究に協力していただいた滋賀県立大学4回生隅田知佳さんに感謝申し上げます。

スパンボンド不織布のタフネス向上に関する研究

繊維・有機環境材料担当	宮川 栄一
同	神澤 岳史
金沢大学大学院自然科学研究科	新田 晃平
株式会社ツジトミ	小林 喜典

1. 目的

ポリプロピレン（PP）を原料とする不織布製造工程から排出される端材を再生利用するため、熱履歴により低下した力学物性を回復させ、引張試験におけるタフネス向上を目指す。そのために、EPR ブロックポリマー添加して高靱性化を図るが、最適紡糸条件を探るために、第一段階として生産ラインを使い、再生 PP のみを原材料として、不織布を安定的に紡糸することを目的とする。

2. 内容

原料として、(株)ツジトミの PP 不織布生産工程から発生する端材廃棄物をペレット状に再生加工したものを扱い、熔融温度条件を検討しながら生産ラインで紡糸した。安定した不織布が得られなかったため、材料中に混入している異物をフィルターを使って除去したところ、糸切れは発生せず、安定した紡糸ができた。

3. 結果

今までの共同研究において、不織布廃棄物にステレオブロックポリプロピレン（sbPP）を添加して力学的強度の改質を図ってきた。しかし、改質剤となる sbPP の入手難から、これに代わる安価なブロックコポリマー EPR を用いたところ、同様の強度向上効果が得られた。従って、再生不織布材料に EPR を添加して強度向上を図ることを目標に、試作実験を行った。

方針として、実機での再生 PP 紡糸条件を見直し、次の２段階で進めた。

- ①生産ラインで不織布再生 PP のみで試作する。 →安定紡糸条件をみつける。
- ②生産ラインで EPR 添加再生 PP を試作する。 →エンボスの温度条件を見つけ、EPR 添加効果を期待する。

実験１：熱履歴による劣化を考慮し、熔融温度を下げて紡糸実験を行った。その結果、再生 PP の紡糸に熔融温度は余り影響せず、温度条件の変更だけでは改善効果は大きくなかった。（糸切れが発生）

実験２：材料中に混入している異物を考慮し、濾過フィルターをより濾過性の良いものに変更して紡糸実験を行った。その結果、温度条件のみに比べ、紡糸状態はかなり改善できた。（糸が切れなくなった）

これらの実験結果を踏まえると、再生 PP 中に含まれる異物の除去が最大の課題となる。したがって、異物をフィルターで完全に濾過できれば安定紡糸が可能と考えられる。しかし、フィルターの目詰まりにより長時間連続操作が困難となるため現実的ではない。そこで、再生 PP を加工する際に異物の除去を行う方法も考えられるが、加工コスト、加工工場の設備の問題などにより、現状の設備のまま実現することは難しいと考えられる。

4. 今後の課題

異物による紡糸状態の悪化を改善するためには、フィルターにより除去を行うことが最も効果的かつ現実的であるため、操業中あるいは短時間の操業停止でフィルターを交換できるように設備を改造することが課題である。

樹脂劣化検知ラベルに関する研究

繊維・有機環境材料担当 宮川 栄一
恵和株式会社滋賀工場 松尾 年和

1. 目的

豚舎・鶏舎用「アルミ蒸着反射シート」は、屋外で光劣化しても、表面上大きな変化が見られず、現場において、いつシートを交換すればよいのか不明であった。本研究では、劣化によるシート破損被害を防止できる「劣化検知シール」の共同開発を目的としている。

2. 内容

H17 に試作した「粘着シール」では、耐候試験後に粘着力の低下がみられ、課題を残した。本年はこれを改良するために、顔料層の印刷、高耐候性アクリル系粘着剤への変更、および基本構造の変更を実施した。見直した基本構造を図1に示す。

試作した 14 種類の検知フィルム試料の Xe 耐候性試験を実施し、色変化とサニーカーテンの力学物性の関係について調べた。

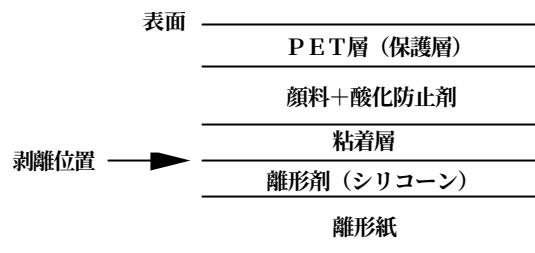


図1 劣化検知シールの基本構造

3. 結果

表1 劣化検知シールの種類と添加剤配合

サンプル No.	基 材	酸化防止剤（染料に添加）		粘着剤
		品 名	比 率	
38-0	PET 38 μm	—	—	オリバイン BPS 5296
38-1	PET 38 μm	LA-63P	1.0 %	オリバイン BPS 5296
38-2	PET 38 μm	LA-63P	0.5 %	オリバイン BPS 5296
38-3	PET 38 μm	SEESORB 712	1.0 %	オリバイン BPS 5296
38-4	PET 38 μm	SEESORB 712	0.5 %	オリバイン BPS 5296
38-5	PET 38 μm	SEESORB 103	1.0 %	オリバイン BPS 5296
38-6	PET 38 μm	SEESORB 103	0.5 %	オリバイン BPS 5296
75-0	PET 75 μm	—	—	オリバイン BPS 5296
75-1	PET 75 μm	LA-63P	1.0 %	オリバイン BPS 5296
75-2	PET 75 μm	LA-63P	0.5 %	オリバイン BPS 5296
75-3	PET 75 μm	SEESORB 712	1.0 %	オリバイン BPS 5296
75-4	PET 75 μm	SEESORB 712	0.5 %	オリバイン BPS 5296
75-5	PET 75 μm	SEESORB 103	1.0 %	オリバイン BPS 5296
75-6	PET 75 μm	SEESORB 103	0.5 %	オリバイン BPS 5296

表1に、試作シールの種類と酸化防止剤など添加剤の配合割合を示し、写真1に、試作劣化検知シールの耐候試験結果を示す。

いずれのサンプルも、光照射後、屋外暴露相当 1 年前後で大きく退色変化した。これは、サニーカーテンが屋外 1 年～ 2 年使用前後で破損が発生している期間と重なり、劣化検知が十分可能な機能を持つと考えられる。

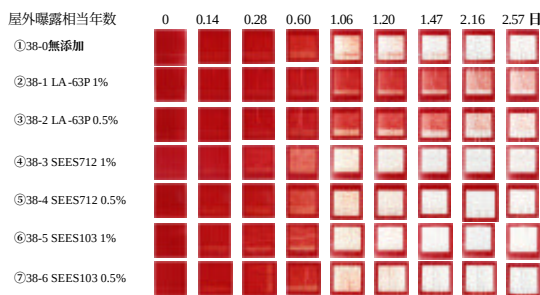


写真1 劣化検知シールの耐候試験結果

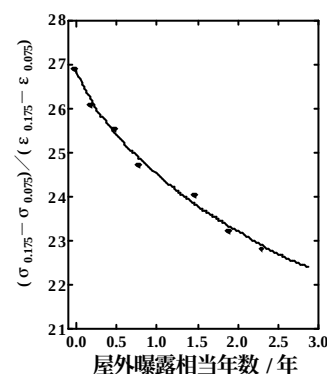


図2 S-S 曲線の傾き変化

一方、サニーカーテンの光照射時間に対する力学物性の変化を評価するため、応力-ひずみ曲線における $\epsilon = 0.075$ と $\epsilon = 0.175$ の間の傾きを求めて評価し、図2に示す。S-S 曲線の傾きは、光照射時間すなわち、屋外暴露相当年数に対して低下していくことが分かった。

4. まとめと今後の課題

昨年のシール粘着力低下の課題を改良した試作品の耐候試験では、検知したい時期に色変化を起こせる設計が可能となり、実用的な粘着力も低下せず製品化できる目途が立った。この「劣化検知シール」は、製品の安全性・信頼性向上につながり、また省資源化指標として使用可能なことから、シール単体でも市場への普及の可能性が大いに期待できることが分かった。

また調査の結果、新規性を有すると判断され、特許取得の見込みは高いと判断して共同出願した。発明の名称：劣化検知シール、平成 18 年 1 月 27 日共同出願（特願 2006-018551）

課題として、コストに見合う製造工程の開発と、自社以外またはシール単体での用途を開拓することが必要である。

リサイクルペレットから新材料の開発研究

—H17 現代GP Let's 複合—

繊維・有機環境材料担当 宮川 栄一
同 神澤 岳史
株式会社 安土産業 久富 隆司
滋賀県立大学 工学部 田中 皓
同 徳満 勝久

一般廃棄物より分別された低コストなポリエチレンーポリプロピレンペレット（分別 PE-PP ペレット）に対する各種相溶化剤の添加効果を検討し、伸度・耐衝撃性が向上可能な系を見出した。また、最適相溶化剤添加系を用いた実機での拡大評価を行い、問題なくプランタ試作可能であることを確認した。

1. はじめに

分別 PE-PP ペレットは、一般廃棄物から分別された低コストな材料であるが、廃棄物ゆえに十分な性能があるとは言い難い。本材料の性能を向上するべく、昨年度はポリマーブレンドによる向上検討を行い一定の改良を見た¹⁾。本年度は、材料そのものの改良を目指し、各種相溶化剤の添加効果と拡大評価について検討した。

2. 内容および結果

1) 各種相溶化剤のスクリーニング

バッチ式ニーダーに分別 PE-PP および各種相溶化剤を投入し、溶融混練を行った。さらに、混練サンプルを試験片にそれぞれ加工し、引張り試験および耐衝撃性試験を行った。結果は表のとおりである。ブランク（相溶化剤未添加品）は引張伸度、耐衝撃性ともに低い値を示したのに対し、サンプル7および8はいずれも著しい改善効果が見られることがわかった。

本結果は、一般的に強度、伸度および耐衝撃性等の物理特性が低いとされるリサイクル原料の特性を相溶化剤の添加によって大きく向上可能であることを示すものである。

サンプル No	引張試験結果 (伸度)	耐衝撃性試験結果
ブランク	×	×
1	×	×
2	×	×
3	△	×
4	△	×
5	○	×
6	×	△
7	◎	○
8	◎	◎
9	×	×
10	×	×
11	×	△

表 各種相溶化剤スクリーニング結果

(2) 実機プロセス実験（プランタ試作）

改良効果の最も高いサンプル8を用いて、プランタ試作の拡大評価（実機プロセス実験）を行い、問題なく試作できることを確認した（写真）。



写真 試作プランタ

3. まとめ

(1)PE-PP リサイクルペレットに対する各種相溶化剤の添加効果を検討し、伸度・耐衝撃性が向上可能な系を見出した。

(2)最適相溶化剤添加系を用いた実機での拡大評価を行い、問題なくプラント試作可能であることを確認した。

本研究（本年度）の内容は、文部科学省補助事業「H17 現代 GP」を受け、滋賀県立大学が行った研究開発事業（Let's 複合）の一環である。

文献

1)滋賀県東北部工業技術センター研究報告, p76 (H16) .

常温近傍蓄熱材料の開発研究

繊維・有機環境材料担当 宮川 栄一
滋賀県立大学工学部 田中 皓 徳満 勝久
株式会社ハセック 岡 勇, 饗場 健, 長谷川 正勝

1. 目的

保冷材は食品、医療、化学薬品等の保管、運搬等で多用されている蓄熱材料であり、身近な省エネルギー資材である。現在使われている保冷材は 5℃以下の温度領域が主であり、5℃以上 30℃以下の温度範囲をカバーできる保冷材は殆ど存在しないため、細菌の繁殖を防止できるお弁当・米飯用保冷剤、ペット用冷温材等常温近傍での保温が可能な新規保冷材を開発することを目的とする。

2. 内容

化学便覧・有機化学事典を用い、常温近傍で相転移を有する材料の探索・文献調査した。5℃～20℃付近に相転移を有する材料の絞り込んで、その材料を入手し、熱分析による物性評価実験、保冷剤として利用する際の利用形態の検討（高分子系物理ゲル）、実使用条件下での蓄熱材料物性の検討（速度論的解析）を行った。

3. 結果

（1）ゲル調製条件

Tetradecane と Hexadecane が、水の約 2/3 の保冷能力があり、これを選定してゲル化調製条件を検討した。ゲルは、対流を防ぐことにより長時間保冷することができ、漏れが生じて流出しにくい特徴を持つ。実験に用いたポリマーは、LLDPE(1)、LLDPE(2)、LDPE、HDPE、PP、PS である。結果は、パラフィン系溶媒はポリオレフィンの溶媒であることを確認した。

つぎに、Tetradecane 及び Hexadecane と各種ポリマーとのゲル化について検討した。結果は、LLDPE(2)の側鎖構造がパラフィンに近いために分子間相互作用がより強くなる。そのために固体状ゲルになった。6wt%以下では、弾力のある固体状ゲルは作成できなかった。

最後に、Tetradecane-Hexadecane 混合系ゲルを検討した。結果は、Hexadecane 量が増えるほど、融点ピークが高温側にシフトし、Hexadecane に Tetradecane が溶解することで凝固点降下が起こることにより、混合比での融点制御が可能であると分かった。

（2）圧縮試験による保冷性能評価

Tetradecane と Hexadecane との混合比を 10:90 に固定して圧縮試験を実施したところ、9wt%以上のポリマー濃度だとほぼ溶媒を保持でき、ゲルを作るのに最適なポリマーは、側鎖に C8 を持っている LLDPE(2)であると分かった。

つぎに、非ポリオレフィン系ゲル化剤の調製条件を検討した。実験に用いたゲル化剤は、ゼラチン(市販品)、天然油脂系脂肪酸（主成分 1,2-ヒドロキシステアリン酸）(市販品)、吸水性ポリマー（ポリアクリル酸誘導体）(市販品)である。結果は、天然油脂系脂肪酸のみ溶媒に溶解しゲル化現象を確認した。また、6wt%より下では、ゲル化現象は確認されなかった。

最後に、実スケールで測定した結果、ゲル 50g では、約 1 時間の保冷が可能であり、天然油脂系脂肪ゲルの方が長時間保冷が可能であった。

4. まとめと今後の課題

(1) 常温保冷材として可能性のある材料を、約 80 種類の材料物性（相転移温度）で比較検討した結果、Tetradecane、Hexadecane の溶媒に絞り込めることが分かった。

(2) 上記を溶媒として、ポリオレフィン系物理ゲルの調製を検討した結果、氷水中に急冷することにより、何れの溶媒でもゲル化することが分かった。しかしながら、氷水中で生成したゲルはシャーベット状であり、弾力のあるゲルとは異なるものであった。

(3) LLDPE を用いて、Hexadecane 中 30℃～100℃でゲル化した材料では、他のポリマーとは異なり弾力のあるゲル状物が生成することが分かった。

課題として、商品化するための最適包装材の選定と、用途により最高性能を発揮する溶媒配合比率を決定することである。