

平成 1 6 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

天然廃棄資源の再利用に関する研究 ―ビールかすの活性炭の開発―	1
有害物質捕集高分子材料の開発	6
粉殻技術を利用した環境対応型「粉殻/PVA複合材料」の開発	11
樹脂劣化検知材料の開発研究(4)	16
―電子線照射、 γ 線照射したポリエチレン材料の物性評価に関する研究―	
オゾンガス気泡の微細化による水処理システムの開発(2)	23
超高速・軽切削ドライ加工システムの開発	26
―cBNコーティング工具による高硬度焼き入れ鋼の切削―	
放電プラズマ焼結法による次世代電子材料の開発	32
代替Crめっきを目指したW系合金めっきの開発	36
画像処理検査装置開発支援システムの研究(2)	41
組フィルム・ハイドロゲルの開発	46
繊維製品の快適性評価に関する研究 ―布団の官能評価について―	48
超臨界流体による廃棄資源の有用化合物への変換	50
複合材料のリサイクルと相溶化による新規ポリマー開発(予備調査)	52
エレクトロスピンニング法による不織布の用途展開に関する調査(予備調査)	58
地域産業におけるデザイン創作支援	60

(2) 共同研究報告

びわ湖の外来魚による脱臭剤の開発	62
緊急用飲料水製造装置の開発	64
キャビテーションを利用した余剰汚泥減量化システムの開発	66
伝統的な柿渋加工での機能性確認と使用効果に関する研究	69
可視光対応型酸化チタンの繊維物への固定化方法の開発に関する研究	75
スパンボンド不織布のタフネス向上に関する研究	77
樹脂劣化検知ラベルに関する研究	78
リサイクルベレットから新材料製品の開発研究	79

廃棄天然資源の再利用に関する研究

- ビールかすからの活性炭の開発 -

高島支所 脇坂 博之

ビールかすを炭素化、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。炭化収率、組成を調べ、賦活条件（温度、CO₂ 濃度、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、ビールかす活性炭の BET 比表面積は賦活温度 950 ℃、CO₂ 濃度 100 %、賦活時間 45 分の時、982 m²/g となり、その時の収率は 29.4 % であった。また、ビールかすに簡単な処理を加えることで、比表面積を 2238 m²/g を得ることができ、高性能活性炭を製造できることが示唆された。

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¹⁾⁻⁴⁾。

ビールかすは、ビール製造工程において、麦芽と副原料の米粕または澱粉を混合して糖化槽で糖化したのち、生成した麦汁をろ過した時に発生する残渣のことである。ビールかすの廃出量は、日本のビールメーカー上位 3 社で年間約 50 万トンにも達する⁵⁾⁻⁷⁾。

炭素化原料からみたとき、品質が一定したビールかすは、高品質の活性炭の製造において有利と考えられる。本研究ではこうしたビール製造工程から発生するビールかすを対象とした。

活性炭の製造では、しばしば賦活ガスとして水蒸気を用いられてきた。しかし、水蒸気供給のための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、ビールかすからの活性炭製造を検討した。

2 . 実験

2 - 1 . 炭素化処理

ビールかすはキリンビール株式会社滋賀工場か

ら提供を受けた。炭素化は、試料 5g を磁性皿に載せて炭化炉 (Fig.1) に入れ、窒素雰囲気下 (1 L/min) において 800 ℃ (昇温速度 10 ℃/min) 15 分間処理した後、徐冷することにより行った。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 (%)、M₀ はビールかすの乾燥重量、M は炭素化物の乾燥重量である。乾燥重量は、試料を 105 ℃ で 2 時間乾燥させた後、測定した。

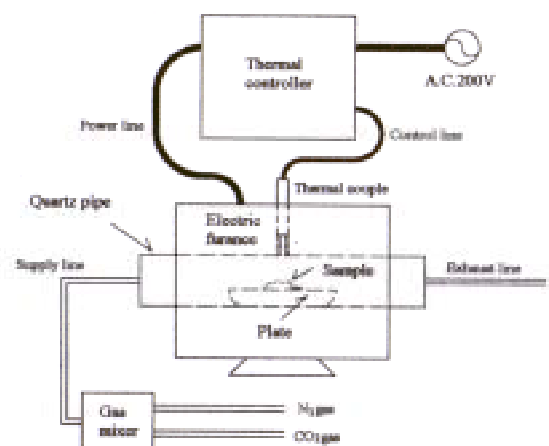


Fig.1 A representation of carbonization apparatus.

2 - 2 . 賦活処理

炭素化物、約 0.5 g を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 /min で 900、950、1000 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、窒素を混合して 30 ~ 100 %の間で変化させて同様に賦活処理を行った。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（%）、W₀ は炭素化物の乾燥重量、W は活性炭の乾燥重量である。

2 - 3 . 熱重量分析

ビールかす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 、昇温速度 10 /min、800 15 min 保持）。

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 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(nm)は細孔構造が円筒型であると仮定して、比表面積 S(m²/g)と全細孔容積 V(mL/g)から次式により算出した。

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

3 . 結果および考察

3 - 1 . ビールかすからの活性炭の製造

Table 1 Components of beer lees, %

Moisture	Protein	Fat	Fibers	Succharide	Minerals
0.8	24.8	9.7	40.5	21.2	3.0

Table 2 Heterogeneous contaminative components in beer lees carbonized at 800 °C, %

K	P	Ca	Mg	Cl	S	Si	Al
10.8	25.0	12.8	7.3	4.3	16.8	18.4	4.6

ビールかす乾燥品の成分を Table 1 に示す。各成分の測定は食品衛生法の栄養表示基準に基づく。また、ビールかす炭素化物中の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 Table 2 に示す。Table 1 からビールかすは主に炭水化物や食物繊維などから構成されており、タンパク質も比較的多く含んでいることがわかる。このため、Table 2 に示すようにリンの含有率が高くなり、麦由来の廃棄物であるふすまと比較しても、タンパク質、リンの含有量は共に高くなった⁹⁾。

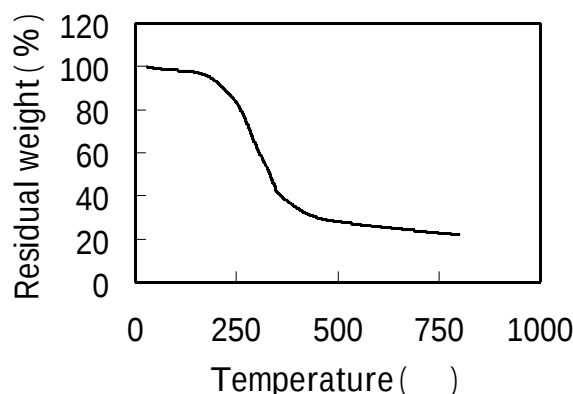


Fig.2 TG curve of beer lees.

ビールかすの TG 曲線を Fig.2 に示す。250 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 300 以上から始まるため⁹⁾、ビールかすの熱分解・炭素化には構成成分であるタンパク質が影響していることがうかがえる。また炭素化物の収率は 25 % と比較的高かった。

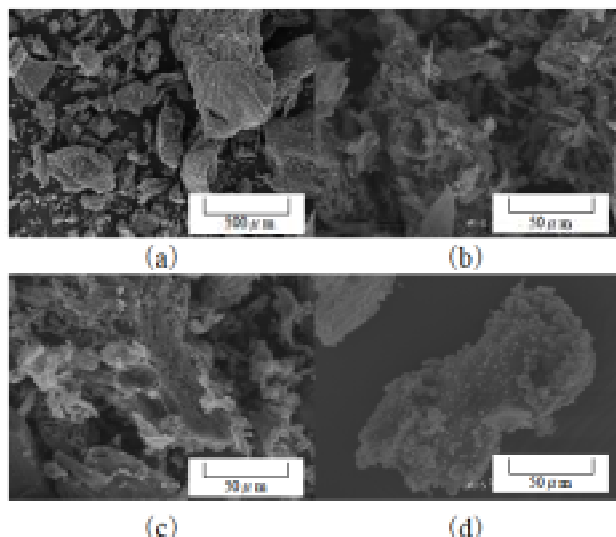


Photo 1 Scanning electron micrographs for the surface of beer lees: (a) carbonized at 800 °C; and then activated at (b) 900 °C; (c) 950 °C; (d) 1000 °C.

賦活温度を 900 ~ 1000 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 CO₂ 濃度を 50%とし、賦活時間は 30 分とした。Table 3 に活性炭の収率、BET 比表面積、細孔特性、ヨウ素吸着量を示す。また、Photo 1 (a)-(d) にビールかす炭素化物、および各賦活温度でのビールかす活性炭の SEM (走査電子顕微鏡) 写真を示す。

収率は、賦活温度が高くなるほど減少したが、比表面積は 950 で極大を生じた。比表面積が 1000 で減少したのは、細孔容積が減少していることから、1000 においては賦活が進みすぎて、生成したミクロ孔が合一したためと考えられる。一方、SEM 写真を比較すると、900 および 950 で賦活した試料、Photo 1 (b),(c) では、非常に立体的でかさ高い炭素化物が得られているのに対して、1000 で賦活した試料、Photo 1 (d) では、かさ高性は消失し、被膜の形成が認められ

る。炭素化過程においてタンパク質の種類によっては、液相を経由して、炭素化するものが報告されている⁹⁾。1000 で賦活した時に認められた皮膜状の物質は、ビールかすに含まれるタンパク質が液相経由で炭素化したために生じたと考えられる。なお、標準的な市販活性炭の比表面積は 800 ~ 1200 m²/g、ヨウ素吸着量は 1000 ~ 1500 mg/g 程度であることから¹⁰⁾、Table 3 の値から判断して、ビールかす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。

Table 3 Yield and surface properties of activated carbons produced at various temperatures fixing the activation time of 30 min in CO₂.

Activation temp. (°C)	Yield (%)	BET area (m ² /g)	Pore volume (mL/g)	Mean pore diameter (nm)	Iodine adsorbed (mg/g)
900	73.1	452	0.19	1.76	235
950	49.1	824	0.42	2.02	615
1000	25.4	650	0.41	2.44	259

各賦活温度において、CO₂ 濃度を 30 ~ 100 % で変化させて賦活を行い、収率 (Fig.3) や比表面積 (Fig.4) におよぼす CO₂ 濃度の影響を調べた。なお、賦活時間は 30 分とした。Fig.3 から収率は、賦活温度の上昇および CO₂ 濃度の増加に伴い減少することがわかる。一方、Fig.4 から比表面積は、900、950 では CO₂ 濃度の増加に伴い増加しているが、1000 では CO₂ 濃度が 50 % で極大を生じたことがわかる。また、900 と 950 を比較したとき、900 では比表面積が半分程度にとどまり、賦活反応が進んでいないことがわかる。しかしながら、1000 においては賦活が過促進されるために、比表面積は増加しない。活性炭の製造温度として 950 が適していると判断される。なお、950 の比表面積については、増加傾向を示しているため、賦活時間を延長すれば、比表面積がさらに増加すると期待される。

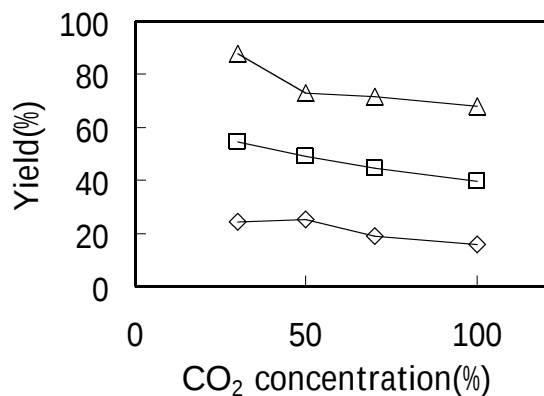


Fig.3 Influence of CO₂ concentration in activation process on yield of activated carbon produced at 900; □, 950; and 1000 °C.

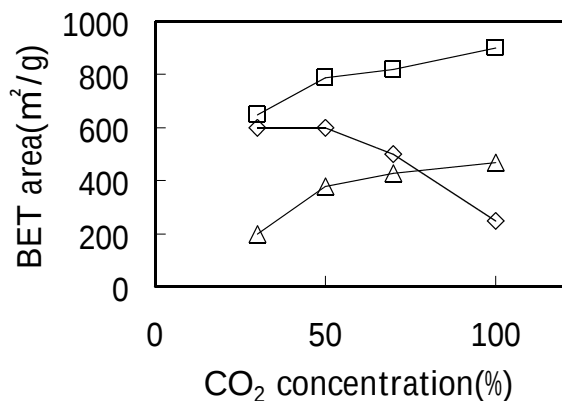


Fig.4 Influence of CO₂ concentration in activated process on BET surface area of activated carbon produced at 900; □, 950; and 1000 °C.

ビールかす活性炭を製造するときの賦活時間の影響を調べるため、賦活温度 950 °C、CO₂ 濃度 100 %において賦活時間を 5 ~ 60 分で変化させて賦活を行った。Fig.5 に賦活時間と比表面積の関係を示す。また、Table 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。比表面積は、45 分で極大を生じた。これは、細孔容積が減少していることから、賦活の進行によってミクロ孔の合が生じているためと考えられる。従って、ビールかすの活性炭化において、賦活時間 45 分の時、最も比表面積が得られることがわかった。

Table 5 にビールかす活性炭の諸物性を市販のヤシ殻活性炭、活性炭 A (いずれもナカライテス

ク製)と共に示す。なお、炭化前のビールかすに適当な処理を加えることで、ほぼ同様な条件で比表面積を非常に大きく増加 (2238 m²/g) させることができたため、これも併せて記載する。これらの値から判断して、今回製造したビールかす活性炭は、市販のものと比較して遜色なく、高性能を有することがわかる。

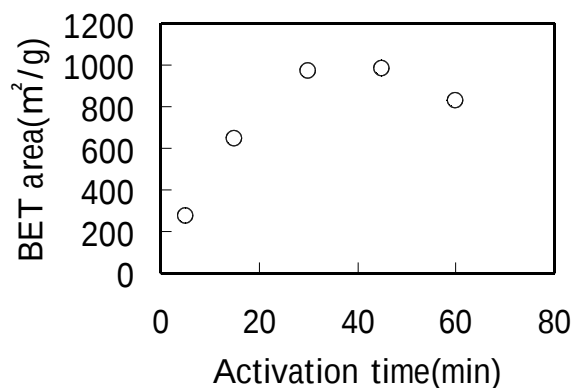


Fig.5 Time dependence of BET surface area activated at 950 °C in CO₂.

Table 4 Influence of activation time on yield and surface properties of activated carbon produced at 950 °C in CO₂.

Activation time (min)	Yield (%)	BET area (m²/g)	Pore volume (mL/g)	Mean pore diameter (nm)
5	82.7	274	0.20	2.84
15	64.2	645	0.43	2.68
30	40.4	972	0.77	3.18
45	29.4	982	0.75	3.05
60	19.2	828	0.74	3.57

Table 5 Surface properties for activated carbons.

Source	BET area (m²/g)	Pore volume (mL/g)	Mean pore diameter (nm)	Iodine adsorption (mg/g)
Beer lees	982	0.75	3.05	750
Beer lees	2238	1.19	2.13	1800
Coconut shell	1356	0.80	2.34	1050
Commercial activated carbon A	1382	0.74	2.15	980

また、吸着性能も良好で、染料 (メチレンブルー) や、ホルムアルデヒド、トルエンといった揮発性有機化合物 (VOC) についてもよく吸着することがわかった (Fig.6)。

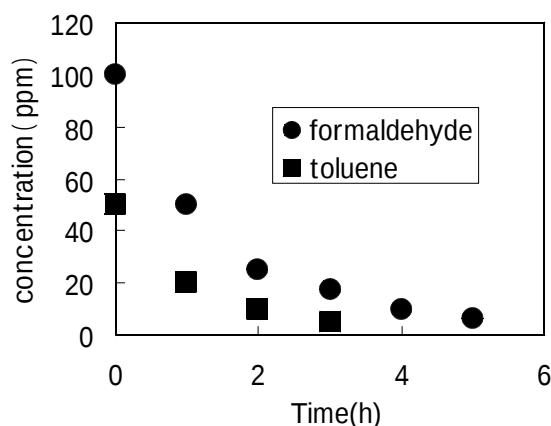


Fig.6 Adsorption of VOC.

4. まとめ

ビール製造工程から排出されるビールかすを用いて、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。

その結果、賦活温度 950 、CO₂ 濃度 100 %、賦活時間 45 分において、比表面積 982 m²/g の活性炭を得た。一般的な活性炭の物性と比較して、ビールかすからの活性炭の製造が可能であることがわかった。また、炭化前のビールかすに適切な処理を加えることで比表面積が 2238 m²/g となり、さらに比表面積を増加させた、高性能な活性炭の作製が示唆された。

吸着性も良好で、水溶性染料、VOC など吸着しうる事がわかった。

謝辞

活性炭作製にご助力頂いた当センターの古山美代子氏、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、ビールかす試料を提供して頂いたキリンビール株式会社滋賀工場の方々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[in Japanese].
- 2) H. Kitagawa, *Nippon Kagaku Kaishi* 7 (1974) 133 6-1341[in Japanese].
- 3) M. Hirose, K. Kawawada, H. Aoki, H. Yanai, *Nippon Kagaku Kaishi* 1982 709[in Japanese].
- 4) H. Hosoda, K. Arai, H. Ishibashi, Y. Noda, *Mokuzai Gakkaishi* 29(1983) 175[in Japanese].
- 5) 環境報告書(2004), キリンビール株式会社
- 6) 環境コミュニケーションレポート(2003), アサヒビール株式会社
- 7) 環境レポート(2003), サッポロホールディングス株式会社
- 8) 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.
- 9) G. Nishikawa, Y. Kawahara, T. Kimura, *Seni Gakkaishi* Vol.59, No.5(2003)163-167[in Japanese].
- 10) I. Abe, J. Maruyama, T. Hukuhara, S. Iwasaki, *Kagaku To Kogyo* 74,9(2000)442-447[in Japanese].

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を行っている。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（例えば熱変化などの条件変化で）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。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、適当な置換基が導入された高分子を合成した。またこれらの、モデル物質に対する吸着能を行った。同時に、合成した高分子を各基材に固定化する研究を行っている。

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」であり、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。

本研究はシーケンシャルユース材料の開発であり、有害物質捕集高分子材料の開発を行っている。

2．緒言

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。このような廃液の処理には、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が用いられる。このように、高度な技術により水質の維持は達成されているが、有害物質を吸着した材料は新たな産業廃棄物となり、完全な環境負荷低減化にはつながっていないのが現状である。

上記の問題点を解決するには、水中の無機および有機汚染物質を捕捉・吸着し、条件の変化によりそれらを再び放出することができる高分子材料の開発が必要になる。このような性質をもつ高分子材料が開発できれば、吸着剤（高分子）だけでなく、捕捉した重金属イオンなどの有益物質も再

利用可能となり、水質の改善に伴う新たな廃棄物の排出が非常に低く抑えられる。しかし、現在まで吸着剤および吸着された金属等の再利用が可能となる優れた材料の開発は行われていない。

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

3．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スとなる点も多い。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。この種のジ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℃ 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できることもわかっている。

このリビングカチオン重合を応用し、選択的に捕集を行う置換基を導入することなどにより、有害物質を選択的に捕集、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。

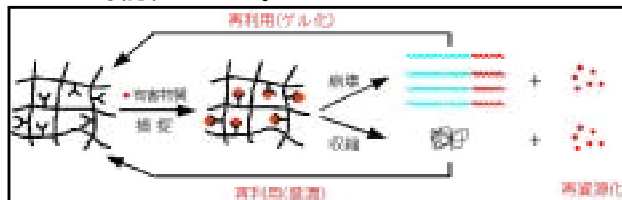
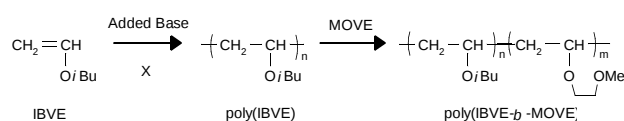


図 1 有害物質捕集のイメージ

4．結果と考察

4 - 1．刺激応答性ブロックポリマーの合成と低分子化合物捕集

下記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）のジブロックコポリマーを合成した。



得られたポリマーの GPC 曲線（図 2）からもわかるように、反応は定量的に進行した。Poly(IBVE)のピークは消失し、分子量分布は非常に狭い。これは反応がリビング性で進行したことを示しており、構造が制御されたジブロックコポリマーが得られたことを示唆している。

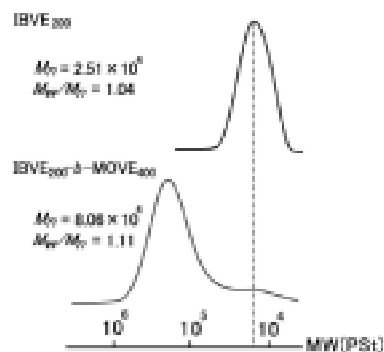


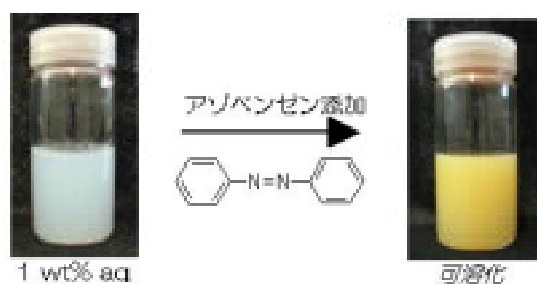
図 2 GPC profiles in the synthesis of a diblock copolymer in toluene at 0°C; [IBVE]₀ = 0.8M, [BEA]₀ / [Et₃AlCl₂]₀ = 4 / 20mM [ethylacetate] = 1.0M, IBVE / MOVE = 1 / 2 (molar ratio).

また、このポリマーは水に可溶であった。水溶液中では下図に示したように、疎水性基セグメントを内側、親水性基（感熱応答基）セグメントを外側にした「ミセル」を形成していると思われる。この水溶液に対し、動的光散乱測定（1wt%aq. He-Ne レーザー 632.8nm）を行った。ミセルの直径は約 185nm であった。

＜溶液中でのポリマーの形態＞



次に、この水溶液に、有害物質のモデルとして、アゾベンゼンを過剰に加えた。アゾベンゼンは疎水性が強く、通常に水には溶解しない。しかし、このポリマーの水溶液には可溶化させることが可能であった。これはアゾベンゼンがミセル内に取り込まれたためであると考えられる。このように、この種のポリマーは、疎水性が強い、一般的な有害有機物質を捕集できる可能が示唆された。現在はビスフェノール A やノニルフェノールなどの吸着評価を行っている。



また、このポリマーは高度に構造が制御された感熱応答性基を有しているの、熱に対して高感度に応答する。そこで、熱刺激を与えることにより、このように水に可溶化させた難水溶性物質を、この水系から除去することを検討した。

その結果、図 3 からわかるように、80 °C で搅拌を続けることにより、ミセルがアゾベンゼンを含んだまま凝集し、沈殿した。これは感熱応答セグメントが熱応答し、疎水化したため、ポリマー全体の疎水性が強まり、溶解しきれずに沈殿したためと考えられる。また、水系の紫外吸光度測定（図 4）より、この操作で、水溶液系内に存在したアゾベンゼンを 99 % 以上除去できたことがわかった。

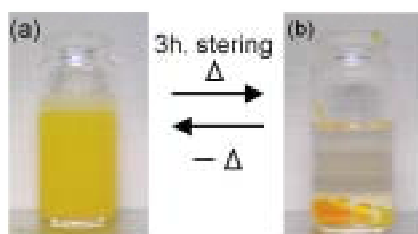


図3 1.0 wt% aqueous solution of diblock copolymers in the presence of azobenzene (a) at r.t. (b) at 80°C

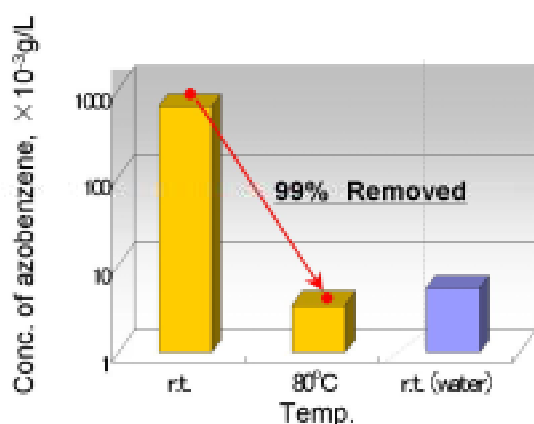
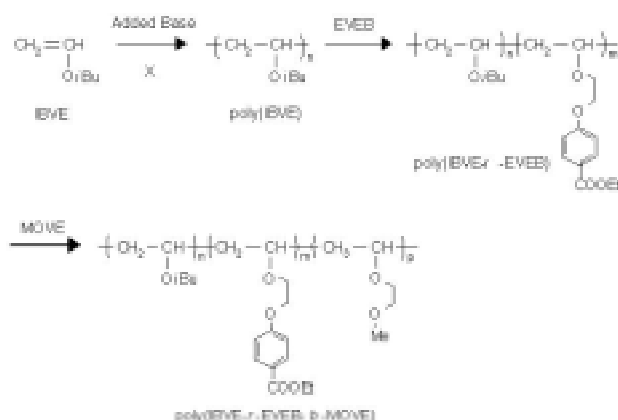


図4 Concentration of azobenzene in aqueous solutions at r.t. and 80°C. Without diblock copolymer (right). The concentration is determined by measuring at 318 nm.

4 - 2 . 刺激応答性ブロックポリマーの合成と金属捕集

下記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を合成した。

(IBVE160-*r*-EVEB40)-*b*-MOVE400



合成したポリマーの GPC 曲線を図 5 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。

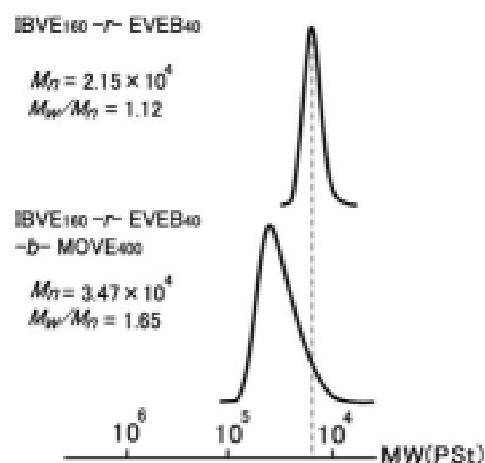


図5 GPC profiles in the synthesis of a triblock copolymer in toluene at 0°C; $[IBVE]_0 = 0.8M$, $[IBEA]_0 / [Et_3AlCl]_0 = 4 / 20mM$, $[ethylacetate] = 1.0M$, IBVE / EVEB / MOVE = 4 / 1 / 10 (molar ratio).

得られたポリマー中の EVEB の側鎖を加水分解して、カルボキシ基に変換するために、このポリマーを DMSO に溶かして、1 wt% の溶液にし、NaOH を適当量加え、30 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 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 水に対して 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。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 で確認した(図 6)。

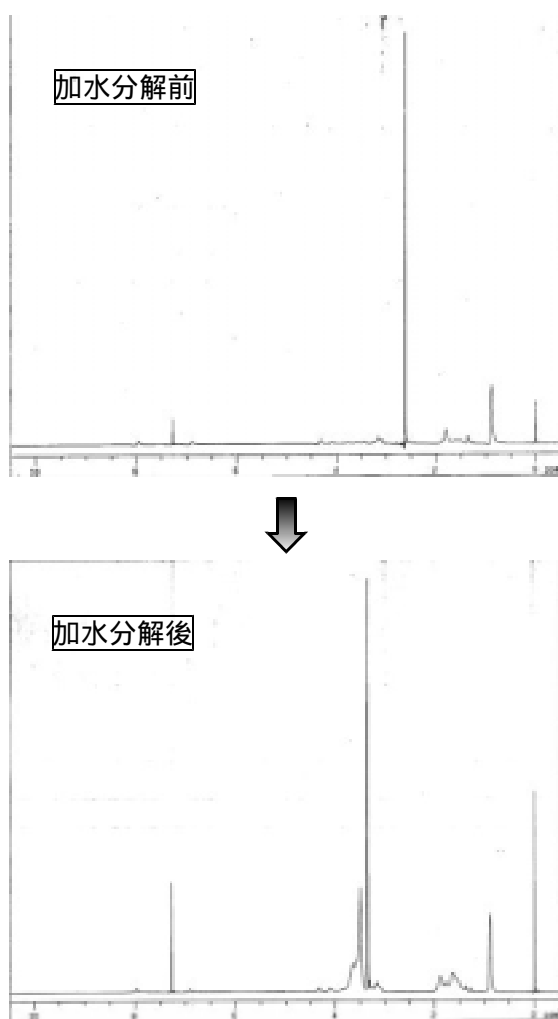


図 6 加水分解前と後の ^1H NMR スペクトル

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、下記のような操作を行い、多重層リポソームの水溶液を得た。

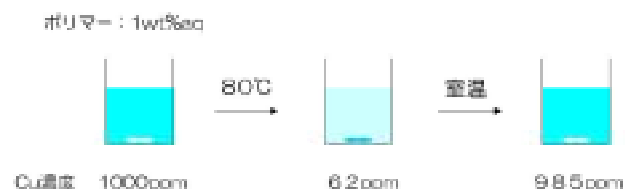
ポリマーをメタノールに溶解させ、ナスフラスコ中に入れる。

エバポレートし、器壁にポリマー膜を形成。

水を添加し、振とう膨潤させてから、超音波を照射する。

このようにして得た水溶液を用い、金属の捕集実験を行った。金属には 100ppm に調整した CuSO_4 水溶液(室温)を用いた。その結果を図 7 に示す。水溶液を 80 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 62ppm)。これはポリマーの疎水部中のカルボキシ基が Cu を捕捉したためであると思われる。この水溶液を室温に戻すと、系は再び、鮮やかな水色を呈した。

図 7 Cu イオンの捕集実験



80 で凝集沈殿したポリマーを取り出し、別の水中に入れ、室温で攪拌することにより、Cu イオンの濃縮が可能である。また、カルボキシ基は pH 応答性を有しているので、系を酸性にし、再び 80 にすることにより(もしくは 80 までにしなくても) Cu イオンを捕集せず、ポリマーのみが凝集沈殿することが予想される。これは現在実験中である。また、合わせて、他の金属(Cr、Ni、Cd、P、Au など)についても同様の実験を行う予定である。

5 . 今後の方針

本重合法で合成可能なリビングポリマーは、特定のビニルモノマーに限られ、その多くは T_g が室温以下である。よって、室温では成形ができず、ポリマー単体で、捕集剤として使用することは難しい。また、水溶液中の物質捕集を前提としているため、捕集効率を考えると、捕集剤自体が水溶性（もしくは親水性）であることが望ましい。しかし、捕集剤自体が水に溶けてしまっては話にならない。そこで、水に安定である基材への固定化が必要になる。例えば、多孔質の樹脂への固定化が考えられる。この際に、樹脂への表面固定化技術が重要になる。現在はこの課題に取り組んでいる。また、併せて、選択的に捕集するように分子設計した高分子をリビングカチオン重合にて合成する検討も行う。

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、県内外の企業、大阪大学理学部青島教授との共同研究である。

文献

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

籾殻粉碎技術を利用した環境適応型「籾殻/PVA複合材料」の開発

繊維・有機環境材料担当 三宅 肇
滋賀県立大学工学部 菊池憲次 岡谷卓司
角一化成(株) 平田 穰
関西産業(株) 梅沢美明

県内で大量に廃棄されている籾殻の有効利用について取り組みを行った。籾殻の主成分であるセルロースを酵素分解することで、安価に微粉碎できる装置および技術開発を行った。さらに、籾殻中の Si を PVA と反応させることにより、高物性を有する複合材料の開発を行った。

これらの技術により、安価で強靱な生分解性材料開発の可能性が示唆された。

1. はじめに

籾殻は全国において発生する廃棄物であり、県内では約 40 %の籾殻が有機資材や工業用資材として利用されている。有機資材としては堆肥をはじめ、くん炭、畜産飼料などがあり、工業用資材としては、約 17%含んでいるシリカの利用が中心である。しかし、これらの利用方法のほとんどは、廃棄コスト低減や野焼き焼却回避の観点から考えられたものであり、他の原料を用いた場合と比較して特に優位性がなく、大量に籾殻を消費することにつながっていない。

籾殻の特性を生かした再利用法が行われていない最大の原因として、微粉碎が困難なことがあげられる。籾殻の主成分は非常に強靱な物性を有するセルロースやシリカであるため、経済的に微粉碎を行う場合、40 メッシュ程度が限界である。籾殻を安価に微粉末化することができれば、強靱な物性を生かした材料開発など利用用途が広がることは明らかである。

一方、廃棄物の軽減化や環境に大きな影響を与えないとされる生分解性材料の需要は、今後 10 年間で急増すると予測される。生分解性プラスチックは企業に求められているゼロエミッションの達成には重要な材料で、資源循環の観点から非常に適した材料である。さらに、ポリビニルアルコール（以下 PVA）は生分解性を有する安価な原

料であり、PVAの利用技術の発展性は充分にある。そこで、籾殻に含まれるシリカがPVAと特異的な化学結合性を有することに着目して、強靱なゲル状シートや構造物（プラスチック）の作成に取り組んできた結果、従来技術によるPVA成型（凍結法・超高压法）に対して優位性を持つ成形法を開発した。

2. 開発内容

2.1 酵素を利用した安価な籾殻微粉碎技術及び装置の開発

籾殻を酵素処理して、100 メッシュ（150 μ m）および 200 メッシュ（75 μ m）の粉碎籾殻を得る装置開発を行った。

2.2 籾殻 / PVA 複合材料の圧縮冷凍装置試作の開発

冷凍ゲル化法に圧力をかけてゲル化を促進する中圧加圧冷凍装置の試作を行った。複合ゲルの低コスト化のために、加圧は 0.5 ~ 2.0 MPa 程度の中圧とした。

2.3 籾殻 / PVA 複合ゲルシートの開発

籾殻 / PVA 複合ゲルシートの開発を目的に、ゲルの物性と作製法の間を明らかにした。

2.4 乾燥物籾殻 / PVA 複合材料の開発（防音壁などの高機能性壁材の開発）

籾殻 / PVA 複合ゲルを乾燥させることにより

籾殻 / PVA板を得た。複合ゲルの低コスト化のために加圧は5気圧程度として、作製法にかかわる他の因子を検討し物性への影響および低コスト化を検討した。

3. 結果および考察

3.1 酵素を利用した安価な籾殻微粉碎技術および装置の開発

当初の目標は、100 メッシュ ($150\mu\text{m}$) および 200 メッシュ ($75\mu\text{m}$) の粉碎籾殻を得る装置の試作であったが、予備試験を行った結果、籾殻を一度に 200 メッシュにするのは困難であり、装置の開発期間とコストがかかると予想された。そこで、第一段階として 60 メッシュ程度まで粉碎する装置の試作を行うことに変更し、その後の微粉碎には、市販機を用いた。

試作した粉碎装置全景と粉碎部詳細の写真を図 1、2 に示す。図 2 の粉碎部詳細の横板の角度を調節することにより籾殻の粉碎程度を調節する。籾殻を粉碎する場合、もっとも重要な課題は、耐摩耗性である。微粉碎には回転歯の回転数を高速にする必要があり、摩耗の度合を上げることになる。製作した試験装置は、籾殻同士を摺り合わせるにより粉碎の作用が得られるように工夫しており、装置の摩耗を極力抑えている。ただし、回転歯の負荷が大きく、高速にできないことから、1 回の粉碎では細粒が得られず、籾殻を複数回投入する必要がある。

図 3 に粉碎回数と粒径分布との関係を示す。10 回の投入で、約 3 分の 1 の量が 60 メッシュ以下に粉碎できた。回転が遅いこの仕様では、これ以上の微粉碎は効率が悪いことが推測できる。酵素処理した籾殻の粉碎結果を図 4 に示す。酵素処

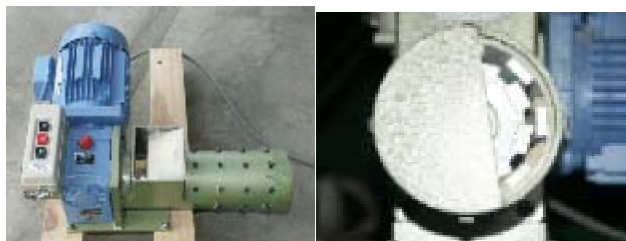


図1 粉碎装置

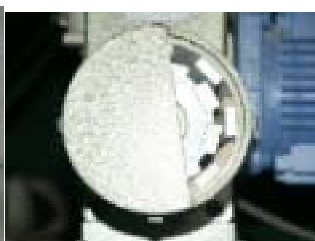


図2 粉碎部

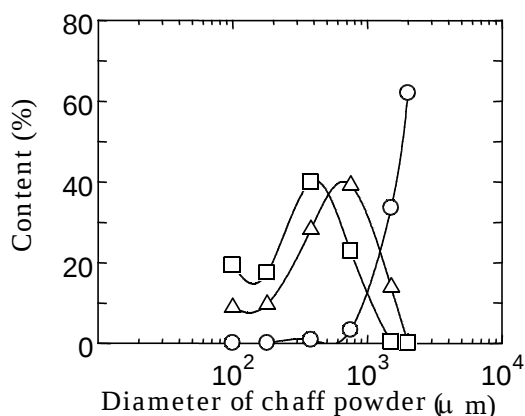


図3 粉碎処理回数と籾殻の粒径分布
処理回数, ○: 0, △: 3, □: 10.

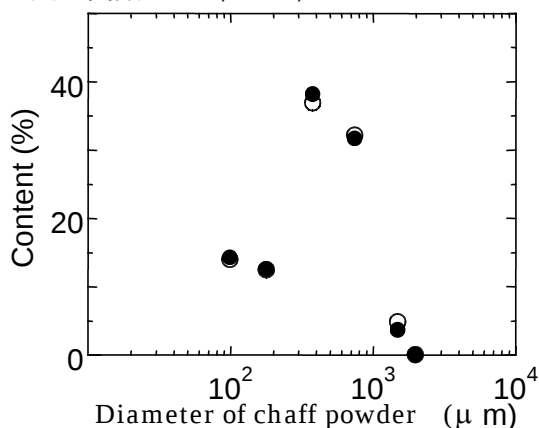


図4 酵素処理籾殻の粉碎
○: 普通籾殻, ●: 酵素処理籾殻.

理した籾殻の方がわずかに 100 メッシュ以下が多い。今回の試験では、一度粉碎機において加工した粉碎物を全量再投入したが、実証設備では、粉碎物をふるいにかけることにより、連続的で効率な処理になると考えられる。

3.2 籾殻 / PVA 複合材料の圧縮冷凍装置試作機の開発

冷凍ゲル化法によるゲル化の促進には、加圧状態での冷凍処理が有効である。そこで、このゲル化条件を満足する専用圧縮冷凍装置試作機を設計試作した。

試作した加圧冷凍装置の外観写真を図 5 に、加圧冷凍処理後の加圧部の試料室と試料を図 6 にそれぞれ示す。



図5 加圧冷凍装置

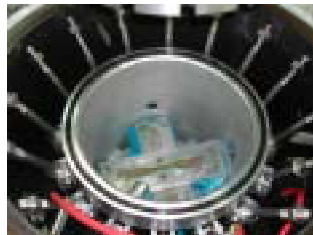


図6 試料室

3.3 初殻 / PVA 複合ゲルの開発

3.3.1 PVA ゲルシートの開発

PVA 冷凍ゲルは、凍結時の凝固点(0 付近)での滞留時間が長いほど微結晶によるPVAの分子間架橋が進むとともに微結晶の成長も進行し、PVAゲルの融点は滞留時間が長くなるほど高くなる。そこで、滞留時間が力学強度におよぼす影響について検討した。

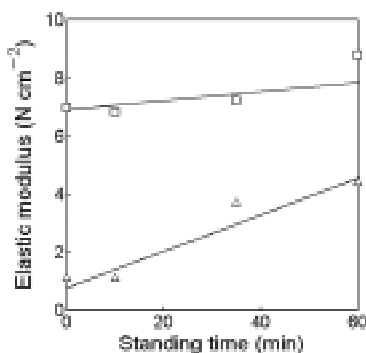


図7 引張試験における滞留時間と弾性率の関係
5% PVA、-20 で凍結、4 で融解、□:凍結融解3回、○:

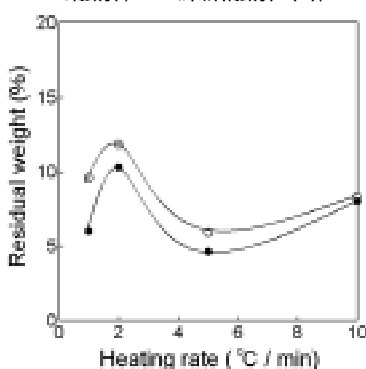


図8 熱重量分析における昇温速度と残存重量の関係
●:5% PVA、○:10% PVA

とする場合には乾燥する必要がある。乾燥法には常温で乾燥する方法と加熱による乾燥法がある。常温で乾燥した場合、寸法変化を起こすとともにそりが見られる。また、時間がかかるので生産性

が悪い。そこで、加熱による乾燥法を求めるために、凍結融解して得たPVAハイドロゲルの加熱の効果を検討した。熱重量分析による昇温速度と残留重量との関係を図8に表す。昇温速度が異なると200 における残留重量が異なることが観測された。2 /分がもっとも残留重量が多いことが分かった。これにより、初殻 / PVA 複合ゲルを加熱乾燥できる可能性があることを明らかにした。

3.3.2 初殻の酵素処理による初殻粉末の組成と複合材料の密度の違い

表1に示すように、酵素処理をしていない初殻粉末中のシリカの含有量は、酵素処理試料と同程度であった。粉末粒径の小さい方がシリカ含有量は高い。これは開発した初殻粉碎装置が初殻同士を摺り合わせて粉碎する方式であることや、臼型で刃物ですりあわせて粉碎する方式であることが原因と思われる。

表1 初殻粉末中のシリカ成分

酵素処理	粉末の大きさ (メッシュ)	SiO ₂ 含有量 (Wt%)
無	100	10.19
無	200	12.58
有	100	10.07
有	200	12.51

表2に初殻 / PVA 複合材料の見かけの密度を表す。初殻粉末が細かいほど密度は大きく、加圧凍結融解のした方が密度が高かった。したがって、物性だけから見ると酵素処理は大きな影響を与えないといえる。

表2 初殻 / PVA 複合材料の見かけの密度

	初殻粉末の粗さ (メッシュ)	密度 (g/cm ³)
凍結融解1回	100	1.0
凍結融解1回	200	1.09
加圧凍結融解1回	100	1.12
加圧凍結融解1回	200	1.18

粉末初殻の大きさがアルミの型枠で作製した複合ゲルの融点におよぼす影響を図9に示す。この測定曲線はTMA(Thermal Mechanical Analysis)で測定した。このときのゲルにかけた

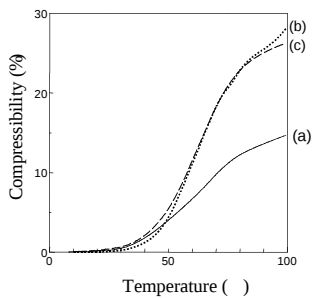


図9 アルミの型枠で作製した初殻 / PVA複合ゲルの圧縮率

初殻粉末の大きさ(メッシュ)、(a):50, (b):100, (c):200. PVA 5% 酵素処理なし、成型時ゲージ圧:0

の凍結融解ゲルを作製すると 0 付近での滞留時間がほとんどなく強度や融点も低いことを既に示した。初殻 / PVA 複合ゲルもこれと一致する傾向にあることがわかる。

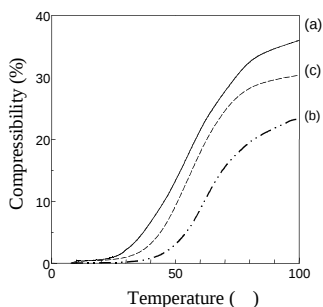


図10 テフロン型枠で作製した初殻 PVA複合ゲルの圧縮率

初殻粉末の大きさ(メッシュ)、(a):50, (b):100, (c):200. PVA 5% 酵素処理なし、成型時ゲージ圧:0

凍結回数と物性

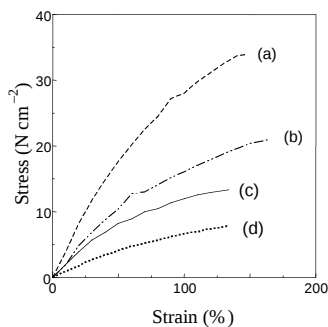


図11 テフロン型枠を用いて作製した初殻 / PVA複合ゲルの引張試験における応力ひずみ曲線 (a):加圧 + 凍結融解3回、(b):加圧 + 凍結融解2回、(c):加圧 + 凍結融解1回、(d):凍結融解3回

表3 加圧凍結複合ゲルの弾性率

	凍結融解回数	弾性率 (MPa)
加圧凍結ゲル	1	0.196
	2	0.245
	3	0.368
凍結ゲル(加圧無し)	3	0.107

また、表 3 に示すように、加圧なしの 3 回凍結融解ゲルの弾性率よりも、加圧凍結融解したゲルの弾性率の方が大きい。このことは、エネルギー

消費の多い凍結融解の回数を減らし成型のコストを下げる方法が出来ることを明らかにしている。

消費の多い凍結融解の回数を減らし成型のコストを下げる方法が出来ることを明らかにしている。

3.4 乾燥物初殻 / PVA 複合材料の開発 (防音壁などの高機能性壁材の開発)

3.4.1 初殻 / PVA 複合冷凍ゲルおよび初殻 / PVA 複合加圧凍結ゲルの乾燥方法

加圧凍結ゲルの引張強度における弾性率が加圧せずに 3 回の凍結融解で得られた弾性率より大きいことから、加圧凍結ゲルのみにについて物性を検討した。PVA ハイドロゲルを 2 / 分で 200 まで昇温した場合には、残留重量がもっとも大きいことが分かったので、凍結ゲルを 90 で加熱し乾燥する方法を検討した。

ゲルを直接 90 で乾燥すると乾燥途中でゲルの形状は崩壊し当初の形状を保った複合材料を得ることができなかった。これに対し、初殻 / PVA 複合加圧凍結ゲルを 2 / 分で 90 まで昇温した後に加熱乾燥したところ形状が崩れず乾燥できることを見つけた。これは、2 / 分で昇温すると PVA の結晶の成長が進み 90 の熱に耐えるようになったためと考えられる。加圧しない凍結ゲルは凍結融解を 3 回、また、加圧凍結ゲルは凍結融解を 1 回すれば加熱乾燥できる。このことから、加圧は PVA の結晶の成長を促進することを示している。

3.4.2 初殻 / PVA 複合加圧凍結ゲルから作製した初殻 / PVA 複合材料の物性 (引張試験)

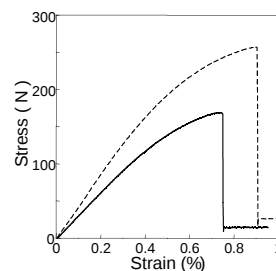


図12 初殻 / PVA複合材料の引張試験

加圧 + 凍結融解、黒線:凍結融解1回、点線:凍結融解3回

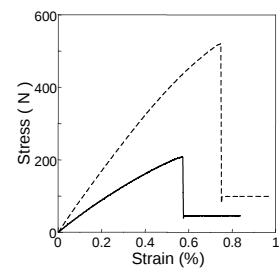


図13 初殻 / PVA複合材料の引張試験

加圧 + 凍結融解、黒線:凍結融解1回、点線:凍結融解3回

図 12 は、加圧凍結融解で得た初殻 / PVA 複

合ゲルに対して、凍結融解回数を変化させた場合(100 メッシュ試料)の応力 - ひずみ曲線を示す。降伏点は3回凍結融解した方が大きい。図 13 は200 メッシュの籾殻を用いて場合であるが、同様に降伏点は3回凍結融解した方が大きい。

3.5 籾殻 / P V A 複合材料の生分解性試験

二酸化炭素の生成速度は、デンプンの生分解速度の10%以下であった。PVA の生分解速度はデンプンに比較して小さいことが知られているため、PVA と籾殻中の生分解を受けやすい有機物

の両者が分解したとも考えられる。また、籾殻粉末粒度の違いが生分解速度におよぼす効果は認められなかった。さらに、乾燥のために用いた加熱速度の違いも生分解速度に影響を与えなかった。

デンプンよりも生分解速度が遅い複合材料であることは、環境への影響が少ないと考えられる。

本研究は、滋賀県提案公募型産学官新技術開発事業(平成16年度～平成17年度)として(財)滋賀県産業支援プラザの助成により行った開発成果である。

樹脂劣化検知材料の開発研究（４）

- 電子線照射， γ 線照射したポリエチレン材料の物性評価に関する研究 -

繊維・有機環境材料担当 宮川 栄一

昨年まで実施したポリエチレン光劣化検知材料の開発研究において，光劣化ポリエチレンでは，分子の切断と架橋が同時に起こっており，架橋反応が力学的性質に及ぼす影響を調べるため，放射線照射したポリエチレンを用い，架橋の影響について詳細に検討した。

１．はじめに

今までに低密度ポリエチレン（LDPE）の光・化学劣化挙動について，分子凝集状態の観点から検討し，次のことを明らかにしてきた。¹⁾²⁾

結晶構造，そして／または，結晶の完全性は，光劣化／化学エッチング処理，再製の有無や，熱処理で変化しない。

第二降伏応力は，タイ分子の数に，第二降伏ひずみは，タイ分子の長さに依存する。

急冷 LDPE フィルムは，光照射および化学エッチング処理の両方に対して，「分子鎖長の閾値」を持っている。

閾値は，非晶領域における分子切断の位置，そして／または，ラメラ厚に関係しているかもしれない。

劣化検知材料を実用化するにあたり，光劣化では，分子の切断と架橋が起こるため，ここでは，以下のさらなる検討を加えることを目的とする。

主に架橋反応を引き起こすとされるガンマ線，および電子線を照射した LDPE フィルムを作製し，放射線照射による構造変化を調べる。

架橋が力学的性質および分子量分布に与える影響を調べる。

２ 実験

２．１ 試料

試料は，Scientific Polymer Products INC 製の低密度ポリエチレン(MW= 200,000)を用い，(株)テク

ノサプライ製卓上型ホットプレス G-12 を使用し，圧力 20MPa，温度 150℃，余熱 2 分，プレス 3 分加圧後，氷水中に急冷し，厚み 300 μ m のフィルムを作製した。

２．２ 放射線照射

ガンマ線照射は，(社)日本アイソトープ協会甲賀研究所において，コバルト 60 の線源で照射した。平均照射量は，30.4kGy，60.8kGy，121.5kGy で，照射時間は，それぞれ 135 分，270 分，540 分であった。

電子線照射は，日本電子照射サービス(株)（つくば市）で照射した。平均照射量：31.2kGy，61.2kGy，123.1kGy であった。照射時間は，それぞれ 0.5 秒，1 秒，2 秒であった。

２．３ 物性評価

(1)融解熱は，理学電機(株)製 DSC8230 で 10℃/min の昇温速度で測定した。

(2)密度は，(株)島津製作所製 AccuPyc1330 密度計を使用し，校正用鋼球(体積：3.1858cm³)で補正した。

(3)化学構造は，(株)島津製作所製 FT-IR8300 で，透過法，および ATR 法で測定した。

(4)分子量および分子量分布は，Waters Alliance GPCV-2000 で，1,2-ジクロロベンゼン(ODCB)を溶媒とし，温度 140℃で分析した。

(5)力学的性質は，インストロン・ジャパン(株)製 5569 型で，温度 23℃，湿度 50 %の恒温恒湿室

で 10mm/min の引張速度条件下で実施した。

3 結果と考察

3.1 DSC 曲線

表 1 に未照射，およびガンマ線，電子線照射フィルムの DSC 測定結果を示し，それぞれの DSC 曲線を図 1，および図 2 に示す。

表 1 LDPEフィルムのDSC測定結果

Films	heat of fusion (J/g)	mp ($^{\circ}$ C)
Quenched film before irradiation	117.6	111.3
25 kGy exposed by gamma rays	115.5	111.2
50 kGy exposed by gamma rays	115.4	110.1
100 kGy exposed by gamma rays	113.0	110.0
25 kGy exposed by electron beam	107.5	110.4
50 kGy exposed by electron beam	109.1	110.4
100 kGy exposed by electron beam	115.4	109.1

*1) measured by AccuPyc Model 1330, Micrometrics
*2) measured by DSC8230, Rigaku Co., Ltd.

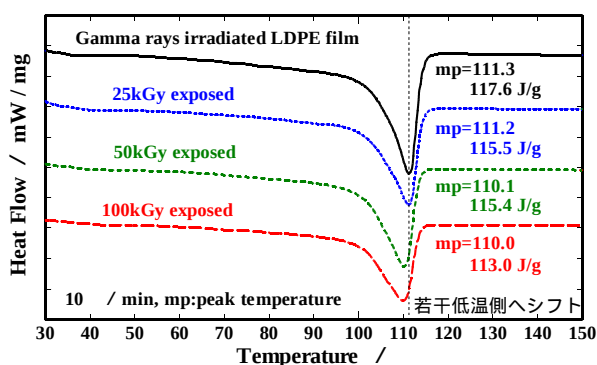


図 1 ガンマ線照射フィルムの DSC 曲線

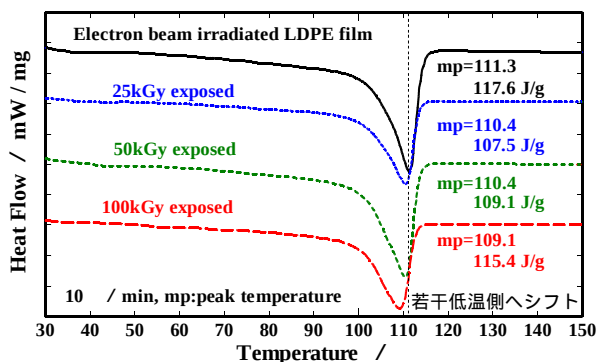


図 2 電子線照射フィルムの DSC 曲線

いずれの照射フィルムも，融点若干低温側にシフトした。これは，結晶構造，そして／または，結晶の完全性は，照射量が大きくなると変化しているかも知れない。

図 3 に，放射線照射による融解熱の変化を示す。

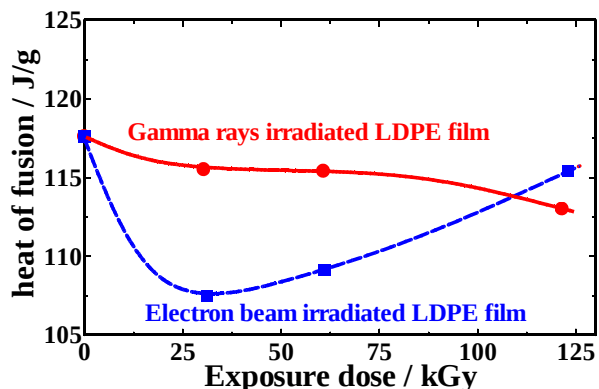


図 3 放射線照射量に対する融解熱の変化

ガンマ線照射フィルムでは，融解熱の変化は少ないが，照射時間とともに徐々に減少する。これは，結晶への影響は少ないと考えられる。

一方，電子線照射フィルムでは，融解熱は，照射初期には一旦大きく減少するが，さらに照射すると増加した。これは電子線照射によって，結晶構造の一部が崩壊されるが，その後非晶部の分子鎖または結晶由来の分子鎖が再結晶化を起こすものと考えられる。

3.2 密度

図 4 に，放射線照射量に対する密度の変化を示す。

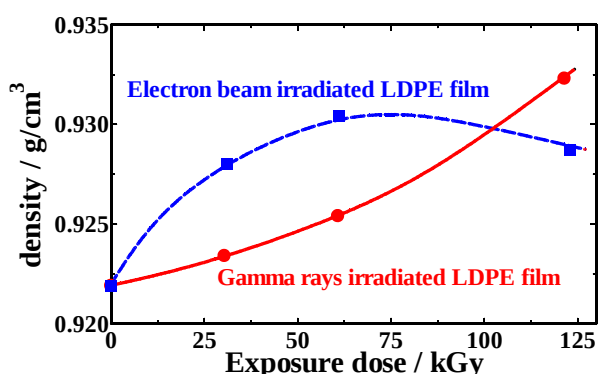


図 4 放射線照射量に対する密度変化

一般に，結晶度が増加すると密度も増加するが，放射線照射フィルムの密度の変化は，DSC による融解熱つまり結晶度の変化に対して，全く逆比例する結果となった。これを説明するためには詳細な検討が必要と思われるが，光劣化でも観察さ

れたように、結晶密度は変化しないと考えると、非晶密度が放射線によって極めて大きく変化している可能性があることを示唆している。

図5に密度と融解熱の関係を示す。

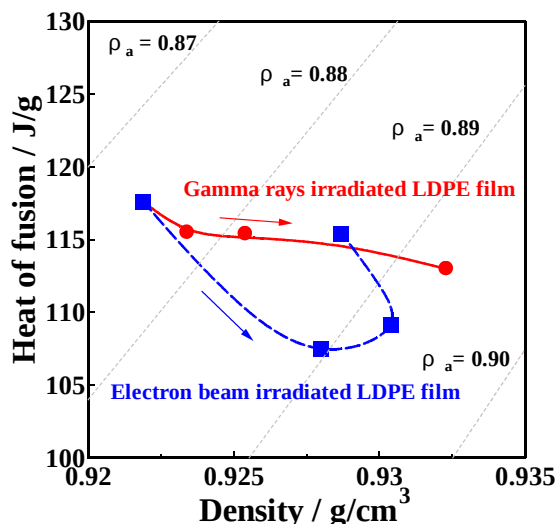


図5 密度と融解熱の関係

この図から、非晶密度が放射線照射によって、非常に大きく変化していることがわかる。

このことは、放射線照射で生成したラジカルが、結晶構造の変化を誘因し、その変化の大きさはラジカル量に依存しているのではと考えられる。

3.3 放射線照射フィルムのIRスペクトル

ポリオレフィン、放射線照射によりポリマー鎖の切断や架橋、気体または低分子量の照射分解物の生成（揮発性物質）、添加剤等の化学変化、表面形態、ガス透過性等の変化などを引き起こすことが報告されている。³⁾⁴⁾⁵⁾

例えば、LDPE にガンマ線を 10 ～ 50kGy 照射した時に生成する揮発性物質⁶⁾を 140℃で HS-GC/MS で分析した結果、酢酸(1 ～ 9.8)、アセトン(0.4 ～ 13.1)、t-ブタノール(0.4 ～ 3.9)、2,2-DMPA(nd ～ 4.0)2-ブタノン、ブタナール、酪酸、プロピオン酸などの物質が検出されている。

注) 単位 $\mu\text{g/g}$ (ppm)

ここで、放射線照射による構造変化を見るために、ATR 法(Attenuated Total Reflection method)により赤外スペクトルを測定したが、ガンマ線および電子線照射フィルムのいずれも吸収ピークの変化がほとんど検出できなかった。

一方、図6に透過法(Transmission method)で測定した赤外スペクトルを示す。

透過法による測定では、放射線照射量が増加するとともに、 888cm^{-1} の末端ビニリデン基($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$)の吸収が減少し、 966cm^{-1} のトランスビニリデン基($\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$)の吸収が増加する傾向を示した。これは、放射線照射によって起こるポリエチレン分子の架橋反応では、分子鎖末端構造がトランス構造への変化を伴って起こっているものと考えられる。

このことから、光劣化でのカルボニル基由来の Norrish 型切断から生じる末端ビニル基の生成は全くなく、放射線照射による構造変化メカニズムは光劣化と異なることを示唆している。

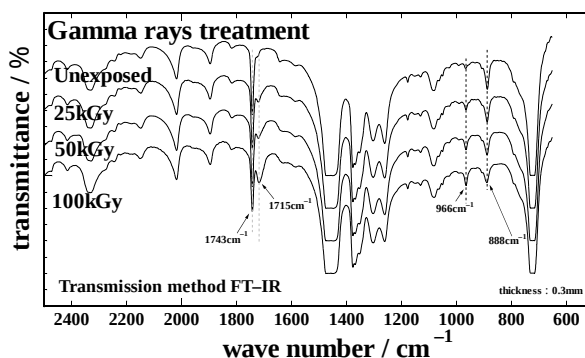


図6 ガンマ線照射フィルムのIRスペクトル

3.4 放射線照射フィルムの分子量分布

表2に放射線照射前後の分子量測定結果を示し、図7にガンマ線照射フィルム、図8に電子線照射フィルムの分子量分布測定結果を示す。

表2 分子量測定結果

Films	Mn	MW	Polydispersity
Quenched film before irradiation	38,913	174,025	4.47
25 kGy exposed by gamma rays	30,229	325,222	10.8
50 kGy exposed by gamma rays	16,135	122,844	7.61
100 kGy exposed by gamma rays	21,177	384,011	18.1
25 kGy exposed by electron beam	43,101	352,812	8.19
50 kGy exposed by electron beam	33,098	168,397	5.09
100 kGy exposed by electron beam	21,961	74,400	3.39

*1) measured by GPCV-2000, Waters

図7に示すガンマ線照射フィルムは、25kGy 照射で、ピーク高さのみ小さくなってゲル化が観察され、50kGy ではピーク位置が低分子量側にシフトしながらさらにピーク高さが小さくなった。しかし、100kGy 照射になると、ピーク位置はそのままピーク高さが一転して大きくなり、低分子量成分が急増した。

これは、ガンマ線照射とともに架橋反応が急激に進行するものの、照射量が 100kGy まで多くなると、分子鎖が切断されはじめ、低分子量化が進行しているものと考えられる。

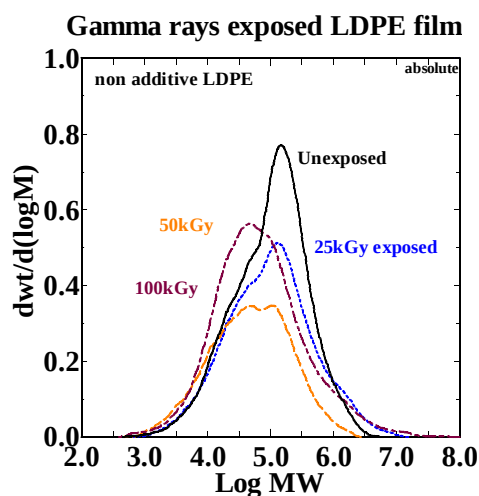


図7 γ 線照射試料の分子量分布

一方、図8に示す電子線照射フィルムでは、25kGy 照射で、ゲル化しない程度の高分子量成分が一時的に大量生成するが、50kGy 以上の照射では、ピーク高さは低下する一方であった。また、50kGy 以上のガンマ線照射で観察された元の分子量より小さい分子は、全く生成しなかった。

このことから、電子線照射では、照射量の増加とともに、架橋によるゲル化が一方向的に進行し、

分子鎖切断による低分子量化が全く起こらないと考えられる。

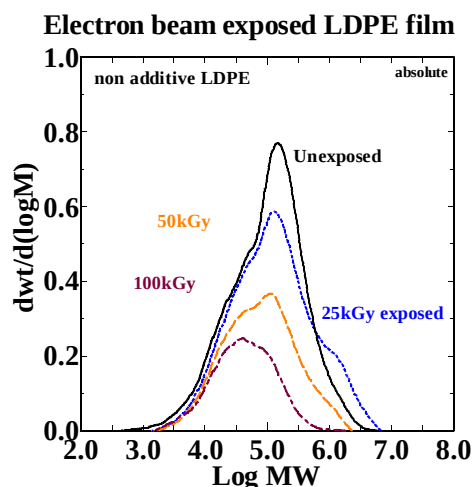


図8 電子線照射試料の分子量分布

そこで、放射線照射量に対する、分子量分布に示される曲線で囲まれた領域の面積比の変化を図9に示す。

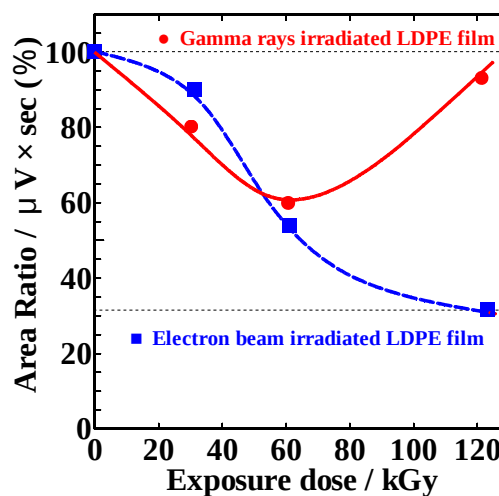


図9 照射量と面積比の関係

ガンマ線照射試料は、25kGy から 50kGy の照射初期には、一時的に面積比が小さくなり、その後大きくなる傾向を示した。これは、照射初期の架橋によるゲル化の進行で溶解成分が減少するものの、照射量がさらに増えると切断された分子鎖が増加して溶解成分が増えるものと考えられる。

つまり、ガンマ線照射では、照射初期は架橋反応が起こり、さらなる照射で分子鎖切断を引き起こすことを示唆している。

一方、電子線照射試料は、照射量の増加とともに面積比は小さくなり、溶解分子数が減少する。つまり、電子線照射は、架橋反応によるゲル化だけが起こり、分子鎖切断による低分子化が起こらないと考えられる。

これを詳細に検討するため、それぞれの照射時における分子量分布を、式(1)に示すガウス関数を用いて高分子量成分、中分子量成分、および低分子量成分の3成分にピーク分離し、その成分量（ピーク面積）の変化から照射によって生成した架橋量を推測した。

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad \text{式(1)}$$

図10および図11に、それぞれガンマ線、電子線照射した試料の分子量分布分離ピークの面積比の変化を示す。

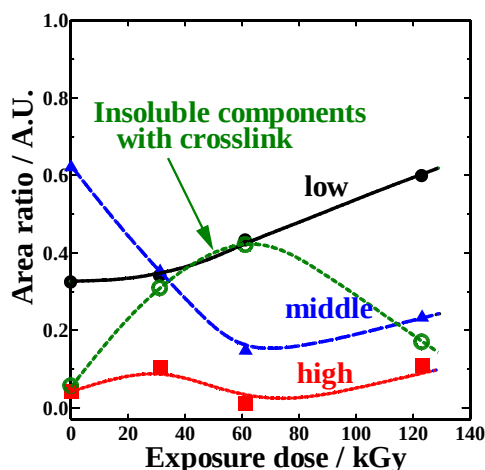


図10 γ線照射試料

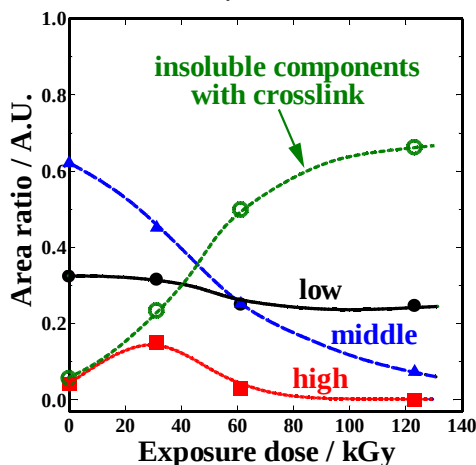


図11 電子線照射試料

ガンマ線照射試料では、照射初期は、溶解する高分子量留分と不溶解成分が増加し、さらに照射量が増えると減少する。一方、照射量に比例して、低分子量留分が増加する。これは、一時的に架橋反応が起こるが、照射量の増加とともに分子鎖切断による低分子化が進行していると考えられる。

電子線照射試料では、照射量の増加とともに、溶解する中・低分子量留分が大きく減少していく。あわせて照射量とともに高分子量留分および不溶解成分が一方的に増加する。これは、照射直後から架橋が進行し、照射によって低分子量留分まで架橋することによって不溶解成分になっていると考えられる。すなわち、電子線照射は、架橋反応のみ引き起こしていることを示唆している。

3.5 放射線照射による力学的強度への影響

日本電子照射サービス㈱の資料によれば、放射線（γ線、電子線）への耐性が以下のように示されており⁶⁾、ポリエチレンは比較的安定な材料に分類されている。

- ・物性が比較的安定な材料、架橋型
PE, PS, PC, PET, PVC, PA, 100% 杉樹脂
- ・物性が低下しやすい材料
PTFE, PP, POM, BR, 100% 杉樹脂

図12および図13に、それぞれガンマ線、電子線照射した試料の応力 - ひずみ曲線を示す。

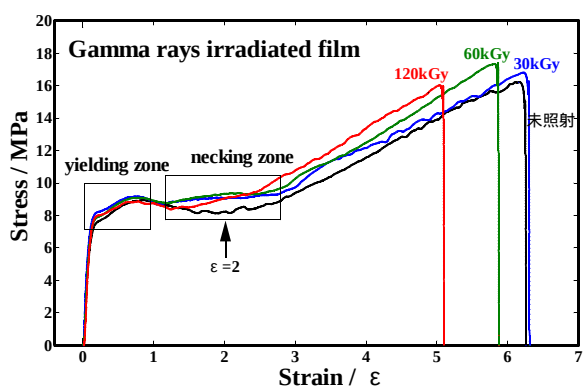


図12 γ線照射試料の応力 - ひずみ曲線

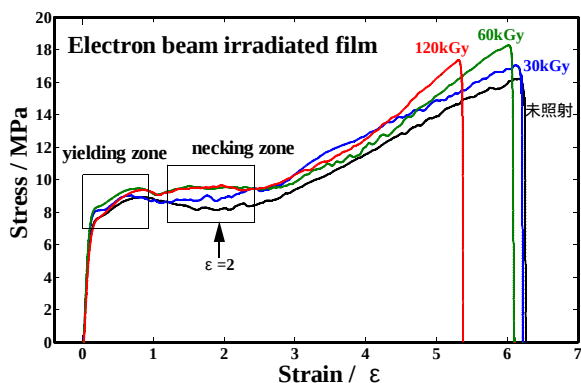


図 1 3 電子線照射試料の応力 - ひずみ曲線

ガンマ線照射フィルムの降伏点は、光照射の時のような大きな変化はなく、破断ひずみは照射とともに若干小さくなる傾向を示し、力学的物性への影響は小さい。

また、電子線照射フィルムも同様、降伏点は、照射により若干影響を受けるが、破断ひずみは照射とともに少し小さくなる傾向を示す。

そこで、結晶の完全性や破壊挙動を如実に示す降伏領域を詳細に検討するため、図 1 4 に第一降伏領域付近、図 1 5 に第二降伏領域付近のひずみと応力の変化を示す。

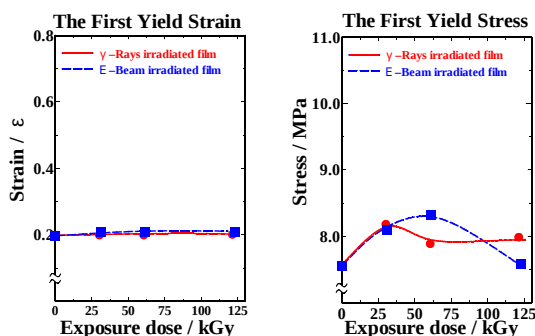


図 1 4 第一降伏領域のひずみと応力の変化

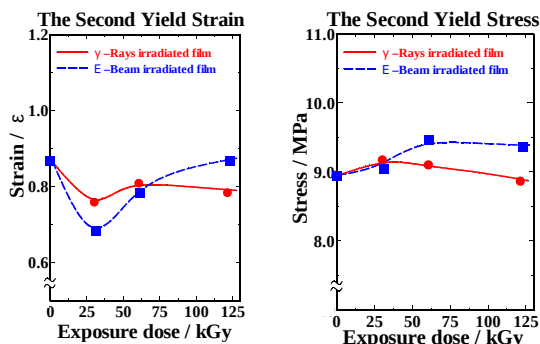


図 1 5 第二降伏領域のひずみと応力の変化

第一降伏点では、ひずみは全く変化せず、結晶の完全性は変化していないと考えられる。一方、応力は、照射とともに一旦大きくなる傾向を示す。

第二降伏点では、ひずみは、照射初期に一度小さくなる傾向を示すが、応力は、照射による影響が小さい。

これは、照射による架橋反応の進行による一次構造の変化と、ガンマ線照射においては分子鎖の切断が、電子線照射においては非晶密度の大きな変化が、球晶の破壊速度および応力の伝達に影響を及ぼしているためと考えられる。

ここでもう一つ注目すべきは、照射量によってネッキング応力が異なることで、図 1 6 および図 1 7 にその関係を示す。

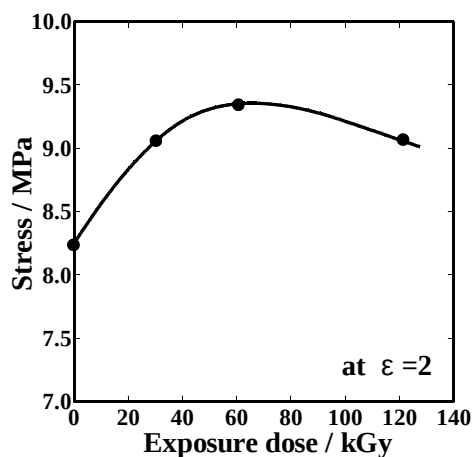


図 1 6 γ 線照射試料 ($\epsilon = 2$)

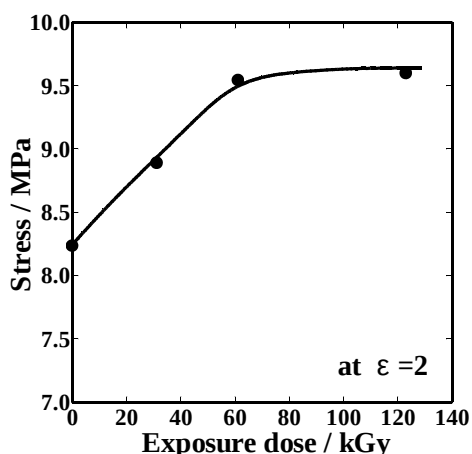


図 1 7 電子線照射試料 ($\epsilon = 2$)

ガンマ線照射試料のネッキング応力は、照射量の増加とともに大きくなるが、さらに照射すると小さくなる。

また、電子線照射試料のネッキング応力は、照射量の増加とともに大きくなっていく。すなわち、照射量に対するネッキング応力の大きさは、照射によって生成した不溶解成分（架橋成分）の変化量とまさに一致するということである。

4. まとめ

4.1 融解熱

(1) 多量の放射線照射により、融点が低温側に若干シフトし、特に電子線は結晶構造に影響を及ぼしているかもしれない。

(2) 電子線照射では、照射初期に結晶度の低下がみられ、その後結晶化が進行する。

4.2 密度

放射線照射によって、非晶密度が極めて大きく変化している可能性があることを示唆している。

4.3 構造変化

放射線照射により、末端ビニリデン基が減少し、トランスビニリデン基が増加する。これは、放射線照射によって起こるポリエチレン分子の架橋反応では、分子鎖末端構造がトランス構造への変化を伴って起こっているものと考えられる。

4.4 分子量分布

(1) ガンマ線照射の初期は、架橋の進行が非常に大きく、多量の照射で分子鎖の切断が起こっていると考えられる。

(2) 電子線照射では、架橋によるゲル化が一方向的に進行するだけで、照射によって分子量低下は起こらないと考えられる。

4.5 力学的性質

(1) 照射による架橋反応の進行による一次構造の変化と、ガンマ線照射においては分子鎖の切断が、電子線照射においては非晶密度の大きな変化が、球晶構造の破壊速度、および応力の伝達に影響を及ぼしていると考えられる。

(2) 架橋による不溶解成分の増加と、ネッキング応力が高くなることと一致した。

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の田中皓教授、徳満勝久講師、ガンマ線照射にご協力いただいた(社)日本アイソトープ協会甲賀研究所の染川憲一氏、電子線照射にご協力いただいた日本電子照射サービス(株)の山口透氏に深謝いたします。

文献

- 1) Akira Tanaka, Eiichi Miyagawa, Hiromitsu Uno, Mitsunobu Kitamura, and Koh-hei Nitta, *Polymer Engineering and Science*, Vol.40, No.9 (2000)
- 2) Eiichi Miyagawa, Katsuhisa Tokumitsu, Mitsunobu Kitamura, and Akira Tanaka, *228th ACS National Meeting Preprints, Philadelphia* (2004)
- 3) N. Chuaqui-Offermanns: *Radiat. Phys. Chem.*, 34, 1005 (1989).
- 4) R. Buchalla, C. Schuttler and K. W. Bogl: *J. Food Protect.*, 56, 991 (1993).
- 5) R. Buchalla, C. Schuttler and W. Bogl: *J. Food Protect.*, 56, 998 (1993).
- 6) 河村, 左山, 山田, 食品用ポリエチレン, ポリプロピレン及びポリスチレン製品へのガンマ線照射の影響: 揮発性物質, 報文
- 7) 宮川栄一: 平成 10 ~ 15 年度東北部工業技術センター研究報告書
- 8) 大澤善次郎, 高分子の劣化と安定化, 武蔵野刊11ト

オゾンガス気泡の微細化による水処理システムの開発（２）

繊維・有機環境材料担当 山下 重和

本研究では、ベンチュリー管型と YJ 型微細気泡発生装置（エジェクター型）¹⁾を用いた水処理システムの開発を行った。オゾン濃度およびオゾン水濃度の測定を行い、オゾン発生量および水へのオゾン溶解効率を計算し両者について比較検討した。また、メチレンブルー水溶液を用いた脱色実験、絹精練工場廃水を用いた浄化実験を実施した。

１．はじめに

オゾン処理は、浄水場や廃棄物処理場等において、高度処理として利用が増加している。しかし、従来のオゾン処理システムでは設備が高く、規模も大きいために使用場所が限定されるという問題がある。そこで、本研究では経済的に安価な処理で設置や移動が容易なオゾン処理システムの開発を行った。

２．装置の概要および基本特性

装置は、オゾン発生部、汚水とオゾンガス気泡の混合部とから構成されている。付属としてオゾン濃度計およびオゾン水濃度計を設置した。

電源としては、野外でも使用できるように 100V とした。また、ランニングコストを抑えるために出力が 0.4kw の渦巻ポンプを採用した。

価格低減の重要なポイントは、いかにオゾンガスを汚水に効率良く溶解させるかである。本装置では、オゾンガスを微細気泡にして、液体との接触面積の増加を図る方法を提案し、図 1 に示す YJ -09 型微細気泡発生装置（エジェクタ



図 1: YJ 型微細気泡発生装置（エジェクター型）とベンチュリー管型の２種類について検

討を行った。図 2 に本装置の外観を示す。

YJ 型微細気泡発生装置は汎用ポンプを駆動することにより水を運搬するだけで、単純に貫通する装置の流路によって空気（オゾン）を自吸引するので大型のコンプレッサが不要であり、また構造が単純であるために詰まりなどが生じず、経済的にも有利であると考えられる。

YJ ユニットでオゾン进行自吸運転をさせるためには、水流量一定の下、YJ ユニット前後での圧力差 ΔP ¹⁾ の値を大きくする必要がある。本装置の条件下（水流量 42 l、オゾンガス流量 10 l/min）で $\Delta P = 0.07$ MPa と小さい値であったが、オゾンガス自吸を確認することができた。オゾンガス供給を安定して送るためには、ポンプのヘッドのみならず、YJ 下流での圧力損失を抑えることが重要である。

ベンチュリー管は、一部がくびれた構造である。直径の狭い側から広い側へ流れるように水を通し、途中にくびれ部がある場合、細いくびれ部を水が通るときには流速が速くなり、同時に圧力が下がる。くびれ部を通り過ぎて、直径が広がると、広がったことにより流速は遅くなり、同時に圧力は上がる。これで急激な圧力変化が起きることになる。このくびれ部に気泡を導入すると、管の構造から生じる大きな圧力変化により、気泡がつぶれて、直径 1 ミリ以下のバブルが生じる。しかし、ベンチュリー管型の欠点としては、くびれ部が小さいと、汚水に含まれる SS（浮遊物）によって目詰まりが生じや

すく、また圧力変動から発生する振動についての対策も検討する必要性がある。

表 1 に実験結果を示す。表 1 の見掛けガス流量とは、オゾン発生器へ送入した空気あるいは酸素の流量を示す。また、実質オゾンガス流量とは、水の中へ送入した際のオゾンガス流量を示す。実質オゾンガス流量が見掛けガス流量より少ないのは、オゾン発生器で発生した流量の一部をオゾンガス濃度測定用に使用したためである。

（オゾンガス発生量）

結果から、微細気泡発生装置（エジェクター型）において、通常使用する 100V 電圧時での空気原料と酸素原料でのオゾンガス発生量を見掛けガス流量 10 l/min から計算すると 3.54、23.7 g/h であった。基本設計では、酸素ガス原料使用時のオゾン発生量を 20 g/h と見積もっていたが、実際はそれ以上の発生量であり、実質オゾンガス流量から計算してもスペックを満たす結果であった。また、本装置の最大電圧 110 V では、26.4 g/h であった。

今回、気体流量計が 10 l/min がフルスケールのためそれ以上の流量でのガス発生量は、算出できなかったが、今回の装置としては、最低でも 26.4g/h 以上のオゾンガスの発生量を得ることができる。

本装置でのベンチュリー管の形状では、自吸式による実質オゾンガス流量の最大が 4 l/min であり、原料ガスの 2 次圧力を上げてオゾンガス流量の増大には効果がなかった。

また、ポンプ循環水流量も 31.4 l/min と微細気泡発生装置より少なかった。なお、今回の原料ガスは 2 次圧力として 0.1 MPa に設定した。

実質オゾンガス流量（酸素ガス）から計算したベンチュリー管型によるオゾンガス発生量は、100V で 11.3 g/h であり、今回のスペックを満足することができなかった。

（水へのオゾン溶解効率）

二つのタイプについて、実質オゾンガス発生量とオゾン水濃度から、水へのオゾンガス溶解効率を計算した。微細気泡発生装置では、50.5~52.9 % であった。また、ベンチュリー管型では、63.1~72 % である。溶解効率は、明らかにベンチュリー管型の方が良い結果であった。

オゾンガス発生量と水へのオゾン溶解効率の結果から、大量の廃水処理するには、微細気泡発生装置が有利であると考えられる。

3．水質浄化実験

3．1 メチレンブルー水溶液の脱色実験

開発したオゾン処理システムの水質浄化性能評価を得るために、メチレンブルー水溶液を用

表 1：測定データおよび計算値

ガス原料	微細気泡発生装置				ベンチュリー管			
	空気原料		酸素原料		空気原料		酸素原料	
電圧 (V)	100	110	100	110	100	110	100	110
見掛けガス流量 (l/min)	10	10	10	10	6.9	6.9	6.9	6.9
実質オゾンガス流量 (l/min)	8.8	8.8	9.2	9.2	4.0	4.0	4.0	4.0
オゾン発生濃度 (g/m ³)	5.9	6.2	39.5	44	5.7	5.8	49	57
給水圧力 (MPa)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.16	0.16	0.16	0.16
フィルター出口圧力 (MPa)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.142	0.142	0.142	0.142
YJ ユニット前後の圧力差 Δ P (MPa)	0.07	0.07	0.07	0.07	-	-	-	-
気温 ()	32	32	32	32	30	30	30	30
水温 ()	27	27	27	27	27	27	27	27
水流量 (l/min)	43.7	43.7	43.7	43.7	31.4	31.4	31.4	31.4
オゾン水濃度 (mg/l)	0.6	0.63	4.4	4.9	0.45	0.5	4.29	4.9
見掛けオゾンガス発生量 (g/h)	3.54	3.72	23.7	26.4	-	-	-	-
実質オゾンガス発生量 (g/h)	3.1	3.3	21.8	24.3	1.34	1.39	11.3	12.8
水へのオゾンガス溶解効率 (%)	50.5	50.5	52.9	52.9	63.1	67.7	71.7	72.0

表 2 メチレンブルー水溶液の脱色実験

	原水	30min 処理後
吸光度	0.6322	0.0005

いて脱色実験を実施した。タンクの中に濃度 5 mg/l のメチレンブルー水溶液 500 l を作り、タンクと本装置の中を循環させてメチレンブルー水溶液の脱色について、吸光度を用いて評価した。測定には、分光光度計を用いて 650nm の波長を測定した。表 2 に実験結果を示す。

吸光度は 30 分処理後では、ほぼ 0 に近い値を示している。タンクから流入したメチレンブルー水溶液は、装置（装置内 1 回通過）の流出部では、目視によっても確認できるほど無色透明になった。この実験から本装置は、脱色に高い効果を示すことが確認できた。今後は県内企業の染色工場の廃水について効果を確認したい。

3. 2 絹精練工場排水の浄化実験

本装置を実際の現場に適用するには、本装置の水質浄化能力を把握する必要がある。今回は、絹精練廃液の処理について、実験を行った。

絹精練過程で行われることは、高温（高圧）において、炭酸ナトリウムによるセリシンの溶出、界面活性剤による油分洗浄、漂白剤による漂白である。したがって、精練廃水中には、蛋白あるいはアミノ酸、洗剤、油分、漂白剤などが含まれる。

実験では、精練廃水を水で薄めて 420 l を作り、容易に分解する有機物等を最初に除去するため、オゾン処理を 1 時間実施し、この処理水を今回は原水として実験を行った。表 3 に実験結果を示す。

表 3 本練り廃水のオゾン処理実験

	原 水	60min 後	180min 後
p H	7.3	6.8	6.4
COD .Mn	110	100	94
BOD	250	220	180

*COD . Mn、BOD の単位は mg/l、水温 26

今回のオゾン単独処理（循環水量：43 l、オ

ゾンガス発生量 21.8 g/h）において COD、BOD とともに時間経過とともに減少していることが確認できる。しかし、絹精練廃液のように処理量が大量でかつ高濃度廃水の場合は、どうしても処理時間が長くなり、経済的負担が大きくなってしまう。

参考のために本装置の試験条件で理論的に 1 時間あたりの COD の除去量を求めると（オゾン溶解効率 50%、廃水中に溶け込んだオゾン（酸素）が全て分解反応に作用したと仮定した場合）約 25 mg/l であった。



図 2 オゾン処理システム

4. まとめ

本装置においては、オゾンガスの発生量は微細気泡装置を用いた方が発生量は大きい。逆に、水へのオゾン溶解効率はベンチュリー管型が大きかった。

謝辞

本研究の開発に携わって頂いた（株）IBSレーディング山下太郎氏に感謝致します。

文献

1) 南川久人：微細気泡を用いた大深度の溶存酸素濃度の増加・水環境改善，平成 13 年滋賀県提案公募型産学官新技術開発事業

超高速・軽切削ドライ加工システムの開発

ーcBNコーティング工具による高硬度焼入れ鋼切削ー

機械電子・金属材料担当 大西 宏明

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。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、cBN コーティング工具を用いた焼き入れ鋼切削による工具寿命試験を行い、従来工具との比較した。cBN コーティングのドライ加工性能や cBN のドライ加工への優位性についての結果が得られた。

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。

本研究では切削油を用いないドライ加工技術を確立するため、cBN コーティング工具を用いたドライ加工切削の可能性について検討を行う。cBN は現在主流の TiAlN コーティングに比べて高硬度・低摩擦・高耐熱性を有しているため、潤滑・冷却のないドライ加工において優れた性能を発揮すると期待されている。その反面、cBN は高硬度であるため加工が困難であり、使用できる工具形状が限られる。また、コストも非常に高い。そこで、cBN をコーティングとして用いることができれば、これまで加工が困難であった工具でも cBN を用いることが可能となり、尚且つ低価格にすることができる。

今回、cBN コーティング工具で高硬度焼入れ鋼のドライ切削試験を行い、cBN コーティング工具のドライ加工への適用性を調べた。

2. cBNコーティング工具の工具寿命試験

1) ボールエンドミルの工具寿命について

cBN コーティングを施したボールエンドミルを用いて工具寿命試験を行った。試験に用いたマシニングセンタ、および切削動力計の仕様を表 1.2.に示す。

表 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 μ m
主軸回転数	150 ~ 30000min ⁻¹
主軸テーパ穴	BT30(BIG プラス主軸)

表 2 切削動力計仕様

形式	9256C	9265B
メーカー	KISTLER	
測定範	X 軸	- 2 5 0 ~
	Y 軸	250N
	Z 軸	-10 ~ 30kN
固有振動数	X軸	5.1kHz
	Y軸	2kHz
	Z 軸	

また、工具寿命試験における寿命判定基準は切り屑の色と形状、及びチッピングの有無により判定を行った今回、加工条件は中粗加工を対象とし、継続して加工可能かどうかで判断を行う必要がある。切削初期においては切り屑の色・形状は工具材種により異なるが、寿命時においては切り屑はほぼ同様の色・形状をしめす。cBN コーティング工具・TiAlN コーティング工具での切り屑を図 1 に示す。寿命判断基準として一般に用いら

れる工具摩耗量は、材種の違う工具では摩耗の形態が異なること、同じ摩耗量であっても切削の可否が判断しにくいため今回は考慮に入れないこととした。また、切削抵抗は工具によって値は変わるが、切り屑や工具の観察では一旦加工を止める必要があるのに対し、加工を止めずに容易に測定可能なこと、同一材種の工具においてはほぼ同様の傾向を示すことから、寿命判定の参考として用いることとした。

	CBN コーティング工具	TiAlN コーティング工具
切削初期		
寿命時		

図 1 切削初期・寿命時の切り屑状態

2) 小径ボールエンドミルの工具寿命試験

φ 3 ボールエンドミルにおける工具寿命試験を行った。実験装置の概観を図2に示す。また、実験に用いた工具、及び加工条件を表 3 に示す。バイスに取り付けた摩耗用被削材と切削動力計に取り付けた切削抵抗測定用の被削材をボールエンドミルで切削した。切削形式は平面削りとし、寿命切削用の被削材を数メートル切削後に力測定用ワークを一回削り、切削抵抗を測定した。その操作を工具寿命となるまで繰り返し行った。切削油は用いずにエアブローのみのドライ加工で行った。TiAlN 工具と cBN 焼結工具については、cBN コーティングの工具寿命と同程度の切削距離 180 ～ 200m までの試験とした。

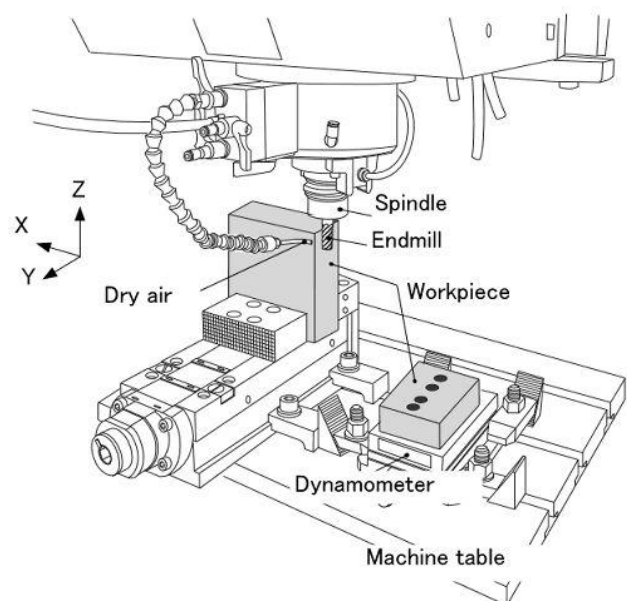
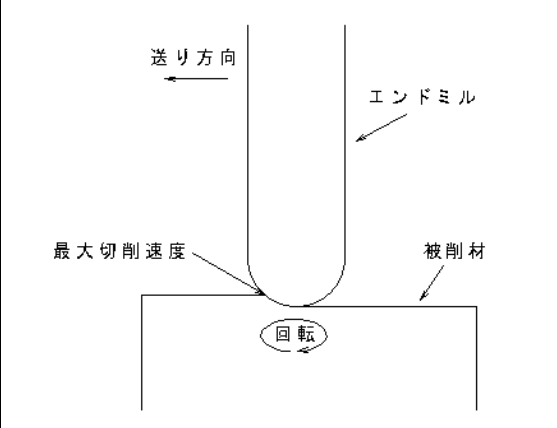


図 2 実験装置概観

表 3-3 加工条件

切削工具	φ3ボールエンドミル(2 枚刃) cBN コーティング工具 超硬工具 cBN 焼結工具 TiAlN コーティング工具
被削材	SKD61 53HRC
切削速度	88m/min(最大)
送り速度	2000mm/min
軸方向切込み	0.15mm
ピックフィード	0.1mm
	

3. 工具寿命試験結果および考察

各加工条件において工具寿命到達まで切削した時の切削抵抗測定結果を図3～6に示す。また、cBN コーティング・cBN焼結工具の刃先・切り屑の観察を図7、8に示す。全ての条件において切削抵抗 F_x, F_y の変化は小さく、 F_z 方向の力のみが大きく変化している。

図3よりcBN コーティング工具の切削抵抗 F_z は、切削距離10mで切削抵抗が急増し、その後なだらかに上昇していく。切削距離180mの時点で切り屑より寿命と判断した。超硬工具においても図4に示すように切削抵抗 F_z は同様の傾向を示しており、工具寿命距離も同じく180mとcBNコーティングの効果はほぼ認められなかった。また、寿命後の工具先端を観察すると(図7)、切削距離10mで切刃部分のコーティングがなくなっている。コーティングが摩耗によりなくなったのであれば切削抵抗の変化は超硬工具と異なった傾向を示すと

考えられるが、図6,7では切削抵抗値はほぼ同様であるため、コーティングは摩耗ではなく剥離により無くなったと考えられる。

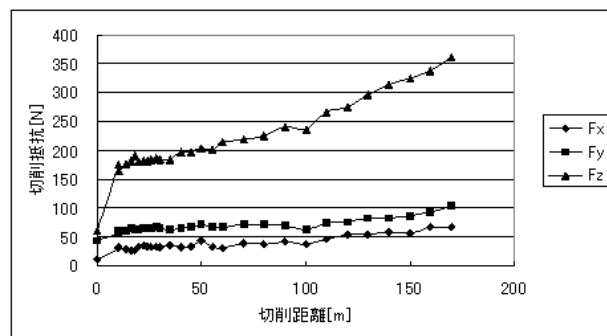


図3 切削距離一切削抵抗(cBN コーティング工具)

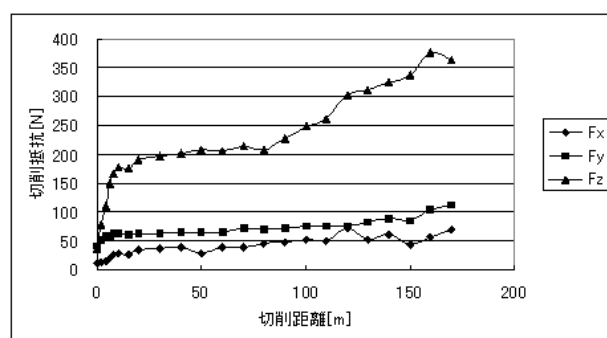


図4 切削距離一切削抵抗(超硬工具)

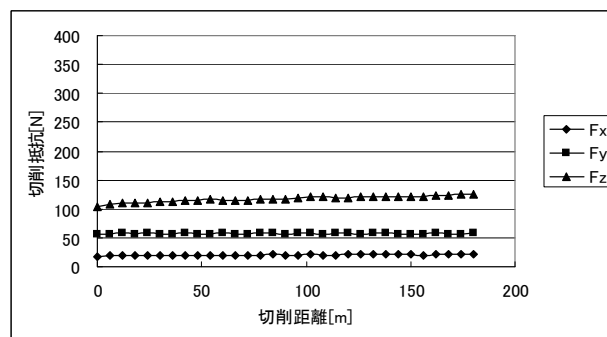


図5 切削距離一切削抵抗(cBN 焼結工具)

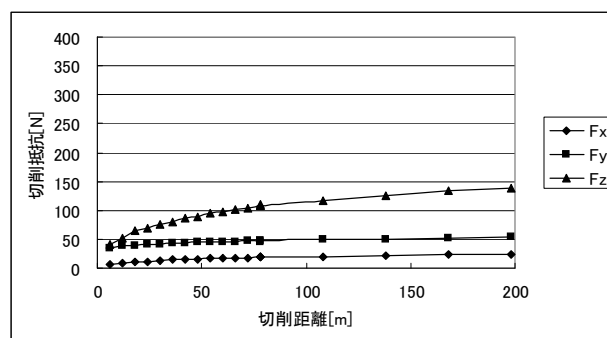


図6 切削距離一切削抵抗(TiAlN コーティング)

TiAlN コーティング工具と cBN 焼結工具の切削抵抗(図5,6)は、cBN コーティング工具・超硬

工具に比べて非常に小さく、安定した加工が行われているが、その傾向はやや異なる。

TiAlN コーティング工具では cBN コーティング工具や超硬工具ほどではないが、切削距離が長くなると切削抵抗が大きくなっていく。一方、cBN 焼結工具では初期の切削抵抗は他工具に比べて大きいですが、切削距離に対する切削抵抗の変化は小さい。図 8 の工具観察においても、切削距離 180m ですくい面にややクレータ摩耗が見られるものの逃げ面の摩耗は小さく、切削距離が進んでも切削初期と変わらない切削が行えていることがわかる。

これらより、ドライ加工において cBN は TiAlN コーティングより加工面の品質低下が少ない加工に向いている。しかし、現在の cBN コーティングは切削初期で剥離が起きるため、cBN の効果を発揮できていない。cBN の特徴である対摩耗性を活かすには、より密着力の高いコーティング膜にする必要がある。

4. まとめ

cBN コーティング工具による高硬度焼入れ鋼のドライ加工寿命試験を行い、以下の結果が得られた。

- ・現在の cBN コーティングは膜の密着力が弱く、切削初期でコーティングの剥離が生じる。
- ・cBN は TiAlN コーティングに比べて切削距離に対する工具の摩耗が少なく、ドライ加工に適している。

cBN コーティング工具の性能を cBN 焼結工具に近づけるためには、今後はより密着性の高いコーティングの開発を行っていく。

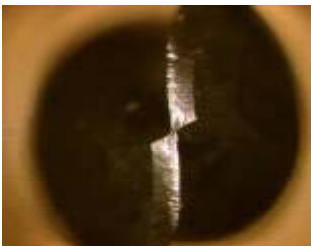
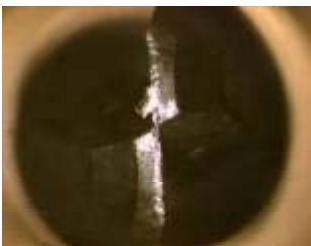
切削距離	逃げ面	すくい面
0m		
10m		
30m		
120m		
170m		

図 7 切削距離に対する工具の状態(cBN コーティング工具)

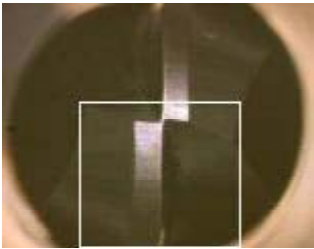
切削距離	逃げ面	すくい面
0m		
66m		
114m		
180m		

図 8 切削距離に対する工具の状態(cBN 焼結工具)

放電プラズマ焼結法による次世代電子材料の開発

～放電プラズマ焼結法による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、メカニカルアロイング（以下MAと記す）装置による結晶粒の微細化が、放電プラズマ焼結（以下SPSと記す）により作製した電子材料の性能向上にどの程度有効であるかを明らかにするため、フェライト系素材の出発粉としてYIG粉と、ナノサイズ粒径相当のBi-YIG粉について、それぞれMA処理を2、4、40及び100時間行ったものを作製し、SPS焼結後のフェライトの磁気特性を計測したが、磁化率比で10の目標値には、100時間のMA処理だけでは達成できなかった。

1. はじめに

SPS法は緻密な焼結体が得られることが知られているが、本法でフェライト材を焼結すれば、空孔の少ないすなわち磁気特性のよい材料創製が期待できる。

またMA法は、粉末冶金手法の1種であり、結晶粒の微細化や各種添加剤の分散化により電子材料の性能向上を図る目的で利用され、放電プラズマ焼結法などによる焼成の前段階での試料調整工程として利用される。

そこで、本研究では、通常粒径のYIG粉体（以下粉体Aと記す。）と、ナノサイズ粒径のBi-YIG粉体（以下粉体Bと記す。）の2種類に対して、2、4、40及び100時間処理を行った2種類の粉体をSPS焼結して試験片を作製し、その電磁気特性を調べた。

2. 実験方法

2. 1 MA実験装置

MA装置は、図1の実験用遊星ポットミル（有限会社伊藤製作所製 LP-4）、使用粉体は、表1の粉体Aと粉体Bを用いた。遊星ポットミルの処理条件は、表2のとおりである。

表1 実験試料

粉体A

成分 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$
球形粒子相当径 $10\mu\text{m}$
処理時間 0h, 2h, 4h

粉体B

成分 $0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $2.5\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $5\text{Fe}_2\text{O}_3$
球形粒子相当径 59nm
処理時間 0h, 2h, 4h

表2 遊星ポットミル処理条件

項 目	条 件
雰囲気環境	真 空
硬球／粉体重量比	20／1
硬球径	$\phi 4\text{mm}$
冷却方法	送風(弱)
回転速度	100 rpm

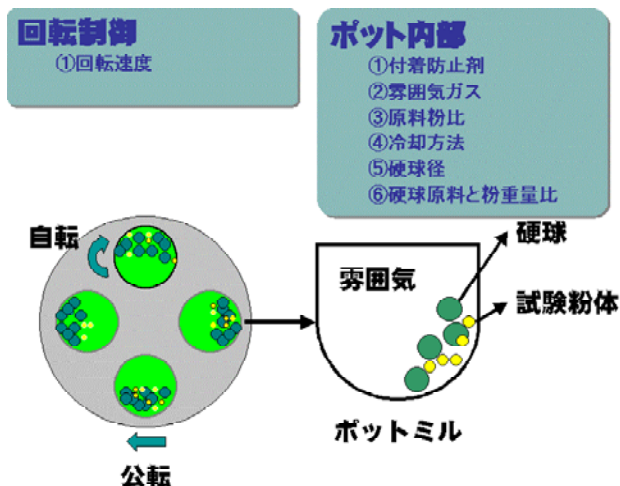


図1 MA装置の概要

2. 2 SPS実験装置

SPS装置は、図2の放電プラズマ焼結機（住友炭鉱株式会社製Dr.SINTER SPS-1030）により図3の条件で焼結した。また焼結に用いた成形型は、グラファイト製（外径φ50、内径20、高さ40mm）を用い、成型後の剥離を考慮し、パンチ上下にカーボンシート（直径20mm、厚さ0.2mm）を各1枚挟んだ。また、後工程として、表面に付着するカーボンシートを研磨紙を用いて研磨した。

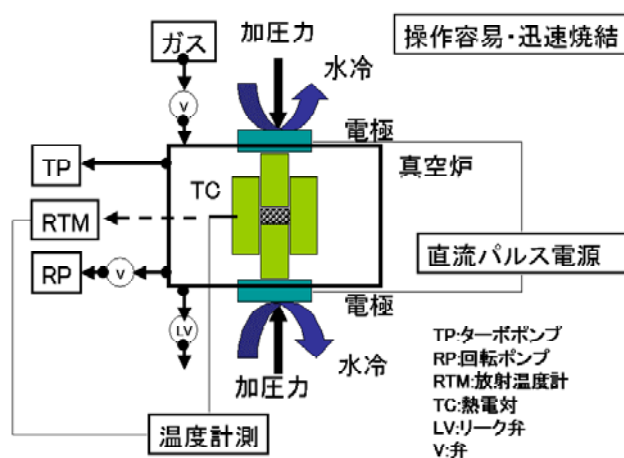
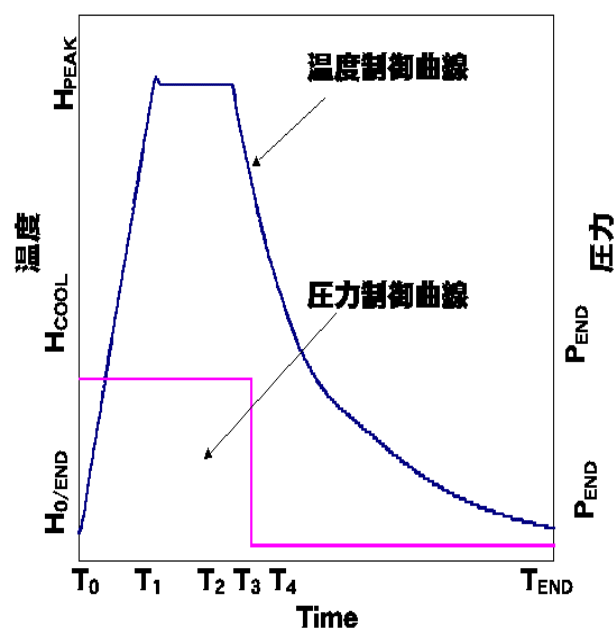


図2 SPS装置



粉体Aの焼結条件

昇温速度
95K/min
保持温度
1273K
冷却速度
30K/min
チャンバー真空度
2~10Pa
加圧力
31MPa
保持時間
420sec

粉体Bの焼結条件

昇温速度
90K/min
保持温度
1273K
冷却速度
10K/min
チャンバー真空度
2~10Pa
加圧力
22MPa
保持時間
300sec

図3 焼結条件

2. 3 電磁気特性

磁化曲線は、電子磁気工業（株）製の磁気特性測定装置（BH5300UV）を用い、磁束密度と保磁力を求めた。

3. 結果および考察

3. 1 試験粉体

MA処理した試験体の回折結果を図4に示す。

粉体の回折結果から、MA時間の増加に伴いピークの広がりが増加することから、粉体A、Bとも結晶子サイズがMA処理時間の増加とともに減少し、微細化されたと考えられる。

また図5のSEM像から、A粉は時間により粒が破碎され、小さくなっているが、B粉は、逆に凝集化しているように観察された。

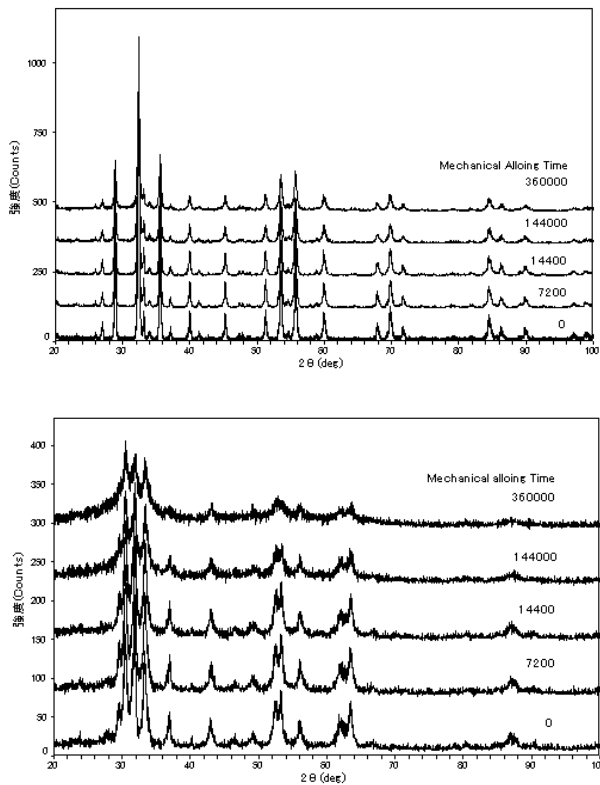


図4 X線回折結果（上：粉体A 下：粉体B）

3. 2 焼結体

MA処理をしていない粉体及び360,000秒処理した粉体像を図5に、またMA処理をしてい

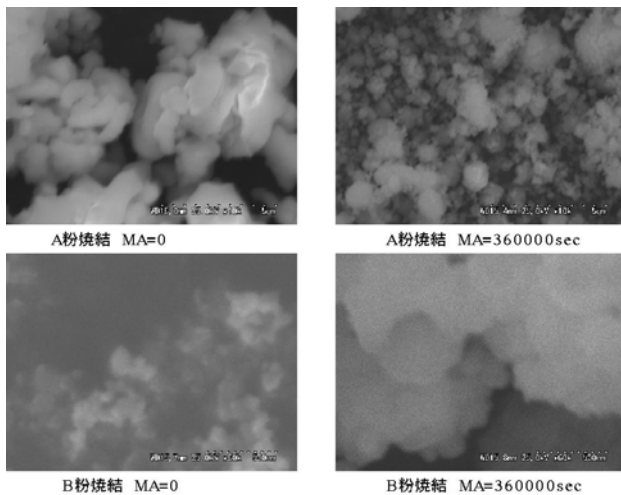


図5 SEM像（粉体）

い粉体及び40時間MA処理した粉体のSPS焼結体のSEM像を図6に示す。何れにも焼結による粒の成長は余りない。また焼結体の密度はいずれ

も、アルキメデス法により相対密度で98%前後で有り、ほぼ均一な状態に焼結であった。

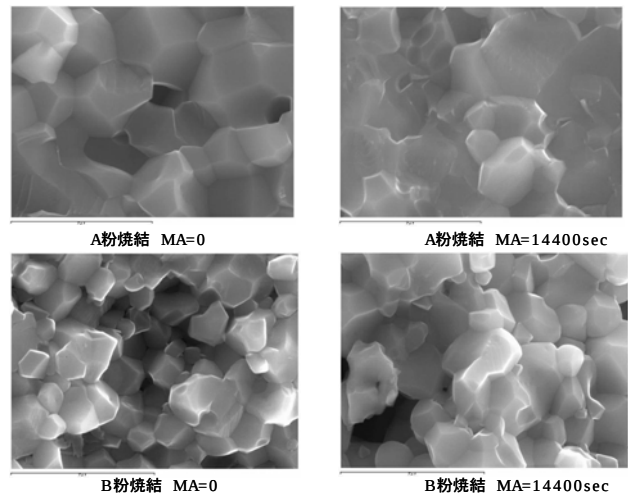


図6 SEM像（焼結体）

3. 3 磁気特性

代表的な粉体A、Bのヒステリシスカーブ（B-H曲線）を図7に示す。また、磁気特性として磁束密度、保持力および磁化率比（磁束密度を保持力で除した値とする）を表3および表4に示す。

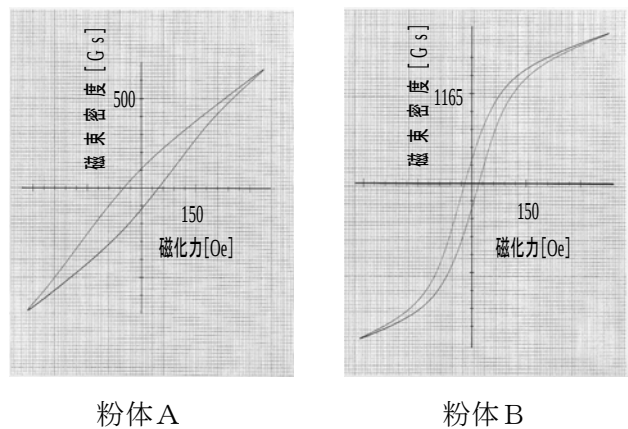


図7 ヒステリシスカーブ

表3 磁気特性（粉体A）

MA時間	磁束密度	保持力	磁化率比
0	130	61	2.13
7200	127	57	2.21
14400	110	45	2.44
144000	120	45	2.67
360000	120	45	2.67
[sec]	[gauss]	[Gs]	

表 4 磁気特性（粉体B）

MA時間	磁束密度	保持力	磁化率比
0	315	18	17.5
7200	325	18	18.1
14400	350	18	19.4
144000	280	18	15.6
360000	233	15	15.5
[sec]	[gauss]	[0s]	

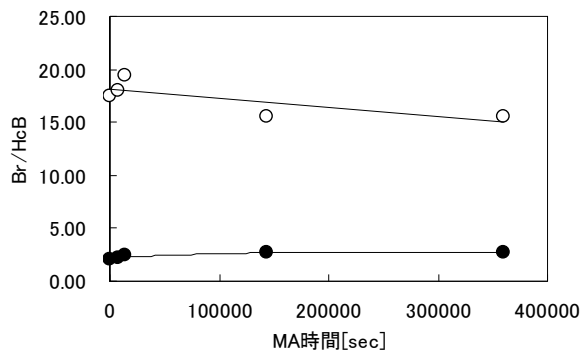


図 8 磁化率比

磁化率比の結果（図 8）は、粉体A（●）については、処理時間が増加するほど、磁化率比が増加し磁気特性が改善されるが、粉体B（○）ではむしろ低下傾向を示した。

しかし、今回は磁気特性は、試験片の形状が円盤状のものしか用意できなかったため、測定値の信頼性を高める上で、リング形状試験片による検討が必要と考える。

4. まとめ

「成果」

- ①粉体Aでは、MA処理の磁気特性の改善効果が確認できた。
- ②粉体Bでは、磁気特性においてMA処理での大きな改善効果は得られなかった。

「今後の課題」

- ①A粉体の当初目標に現時点では達成できなかったため、考えられる問題点を精査するとともに、より微細化を行った場合や添加剤等の効果

の調査検討を行う。

- ②磁気特性を正確に測るため、今回は上手く成型できなかった。リング状試験片を成型し、同試験片による焼結パラメータの条件の検討を行う。

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) 水田進外：「固体電気化学 実験法入門」、講談社サイエンティフィック、（2001）
- 12) 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）
- 13) 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、（2004）
- 14) 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ているタングステン系合金めっきに注目し、ニッケル - タングステン (Ni-W) 合金めっき、および鉄 - タングステン (Fe-W) 合金めっきの試作を行ない、硬さについて評価を行なった。

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 ELV、RoHS といった Cr^{6+} 含有に関する規制ができた。従来のクロメート処理においては、 Cr^{6+} から Cr^{3+} へ、あるいはまったく Cr を使わない化成処理へと移行しつつある⁽¹⁾。

Cr めっき皮膜は金属 Cr であり、 Cr^{6+} を含んではいないため直ちに規制の対象とはならない。しかし、めっき液の中には大量の Cr^{6+} を使用しており環境負荷の高い処理であることから代替処理が望まれる。

W は高融点金属であり、高温での強度や耐摩耗性等に優れた性質をもっている。しかし W は、単独では水溶液からめっきができず、鉄系金属 (Fe、Ni、Co) との合金化することでのみめっきができる⁽²⁾。

ナノ結晶やアモルファスは、一般的に硬度や強度、耐食性といった特性が従来の結晶材料より優れているといわれている。Ni-W 合金めっきおよび Fe-W 合金めっきはこれらの構造を得やすい。さらに、これらの合金めっきは熱を加えることでより硬度が高くなることが知られており、その性質を活かし、耐摩耗性材料や金型に用いることが考えられている⁽³⁾⁽⁴⁾。

今回の研究では Ni-W 合金めっき、Fe-W 合金めっきについて試作を行い、その硬度について評価を行なった。

2. Ni-W合金めっき

2-1. 実験方法

めっき浴組成は表 1 のようにした。また、めっき条件は表 2 のように行なった。

表1 Ni-W合金めっき浴組成

めっき浴組成	濃度 (mol/L)
硫酸ニッケル6水和物	0.06
タングステン酸ナトリウム2水和物	0.14
クエン酸3ナトリウム2水和物	0.14~0.6
塩化アンモニウム	0.5
臭化ナトリウム	0.15
pH 6.6~8.0	

表2 Ni-W合金めっき条件

めっき浴槽	500mL ビーカ
電流値	0.05~0.2A/cm ²
試験片形状	30×40mm
めっき時間	30~60分

pH 調整は硫酸またはアンモニア水を使用した。今回の研究では電流密度、pH、クエン酸 3 ナトリウム 2 水和物 (以降 Cit-Na と略す) の濃度の影響について検討した。

作製した試料はめっき前後の質量変化から析出速度を求めた。W 含有量は蛍光 X 線分析装置を用いた。また X 線回折測定 (Cu-K α) を行い、半値幅から Scherrer の式 (1) を用いて結晶粒径を求めた。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

t : 結晶粒径 (nm)、 λ : X 線の波長 (nm)

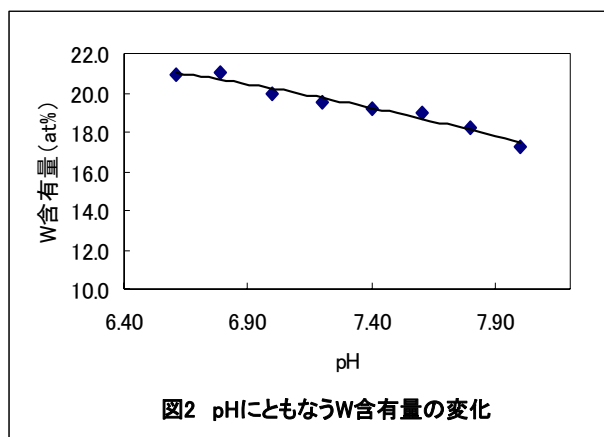
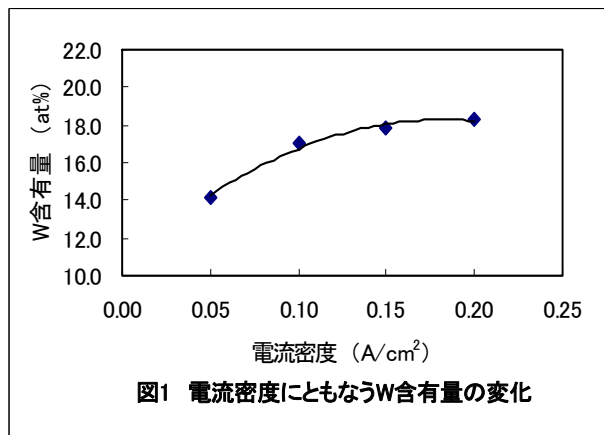
B : 半値幅 (rad)、 θ_B : ピーク角度 (deg)

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。

2-2. 結果および考察

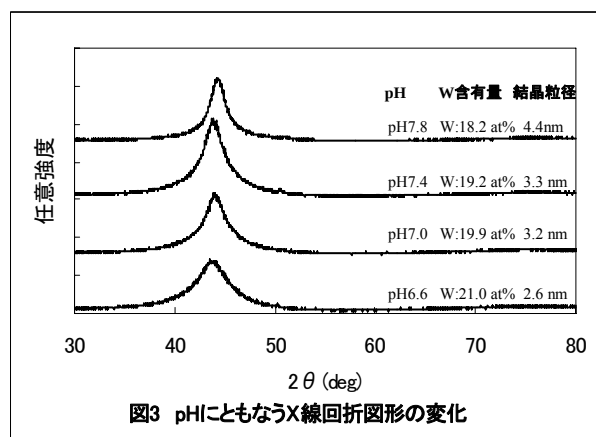
今回作製を行なった条件では W 含有量は約 14 ～ 20at% であった。図 1 に電流密度にともなう W 含有量の変化を示す。また、図 2 に pH にともなう W 含有量の変化を示す。W 含有量は



pH と電流密度を変化させることで約 14 ～ 22at% まで変化させることができた。Cit-Na 濃度を変化させても、大きな変化は見られず電流密度 0.2A/cm² では約 20at% であった。このことから W 含有量は pH と電流密度の影響を大きく受けることが解った。

図 3 に pH にともなう X 線回折図形の変化を示す。いずれの条件においても、シャープなピークは観察されなかった。Scherrer の式から結晶粒径は 2 ～ 7nm のであり、ナノ結晶あるいは

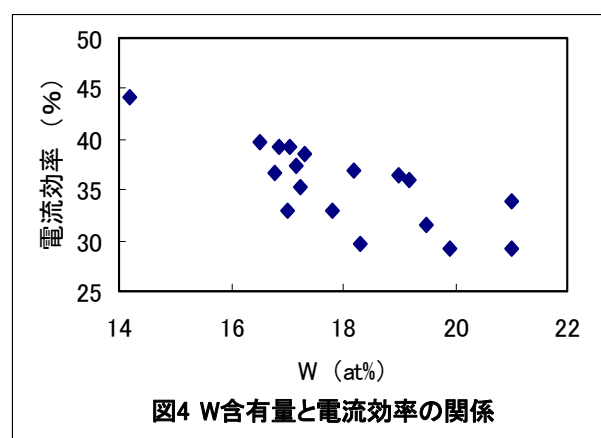
アモルファスであることが解った。



電流密度 0.1A/cm² でめっきを行なった際の析出速度は 30 ～ 45mg/cm²・h であった。Ni を 2 価、W を 6 価として電流効率を求めると 30 ～ 45 % と Ni めっきの 95 % ～ 99 % に比べ非常に低い値であった。しかし、Cr めっきの 10 ～ 25 % に比べると高かった。このときの製膜速度は約 30 ～ 50 μ m/h であった。

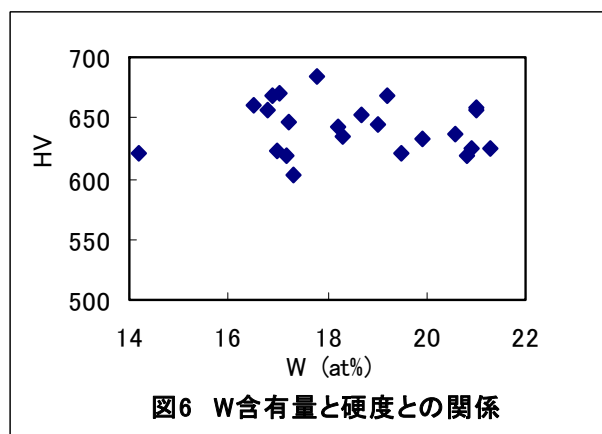
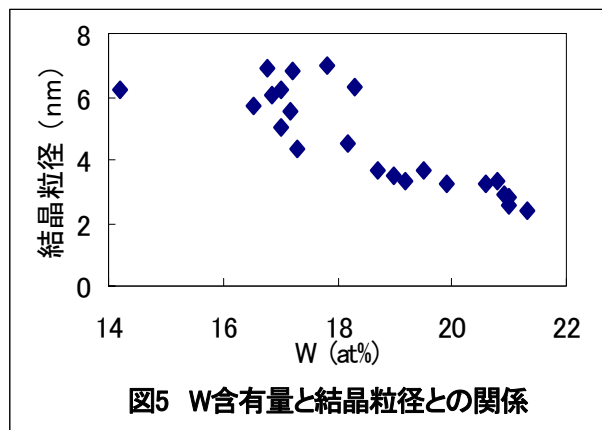
硬度は約 HV630 ～ 680 であり、作製条件にともなう大きな変化は見られなかった。

めっき皮膜も金属材料であることから、その特性はめっき皮膜の組成に依存することが言われている⁽⁶⁾。W 以外にも H、C、N、S などの元素がめっき皮膜に含まれていると考えられるが、今回は W に注目し、電流効率、結晶粒径、硬度との関係をグラフ化した。図 4 に W 含有量と電



流効率の関係、図 5 に W 含有量と結晶粒径の関

係、図 6 に W 含有量と硬度の関係を示す。



電流効率、結晶粒径は値のばらつきはあるが W 含有量の増加にともない減少する傾向が見られた。しかし硬度の変化には顕著な傾向は見られなかった。電気めっきでは最表面の析出原子は数万度に値するエネルギーをもっており、そこから常温に急冷されることから種々の準安定相を形成すると考えられている⁽⁷⁾。W 含有量が増えることにより結晶核の成長を抑え、さらには結晶核の発生を抑制したためナノ結晶化、アモルファス化したと考えられる。

結晶粒径を減少させることで硬度が上昇することが知られているが、結晶粒径が数 nm ほどになると逆に硬度が軟化することが言われており⁽⁸⁾、今回の結果では、結晶粒径が 2 ～ 7nm ほどであることから大きな硬度の変化は現れなかったと考えられる。硬度を上げるためには熱処理等により結晶粒径をある程度大きくすることが考えられるが Ni-W 合金は熱処理をすることで脆化する事が知られており、今後の検討課題

である⁽⁹⁾。

めっきの色合いは灰色であった。また、光沢性に優れたものは得られなかった。

皮膜を 1:1 硝酸水溶液を用いて銅基板から剥離し、簡易的な曲げ試験を行なった。得られた皮膜はバネ性のある皮膜であった。また皮膜によっては 180 ° 曲げても破断に至らないものがあった。

3. Fe-W合金めっき

Ni は耐食性材料としてめっき等に使われているが、金属アレルギーの原因物質であり、その使用量を減らす動きがある。Fe は Ni と同様に W との合金めっきが可能である。Fe-W 合金めっきは熱処理を加えることで非常に硬くなるため、エンドミルの刃へのコーティングへ応用した例がある⁽¹⁰⁾。そのため、耐摩耗性皮膜にも応用できると考えられる。そこで、Fe-W めっきのめっき膜の特性を調べ Ni-W 合金めっきと比較を行った。

3-1. 実験方法

めっき液の浴組成は Ni-W 合金めっきを参考にし、表 3 のようにした。pH 調整には硫酸もしくはアンモニア水を用いた。めっき条件は表 4 のようにした。めっき槽にはハルセルおよび 500m L ビーカーを使用した。陽極には白金チタン電極を、めっき基板には銅板を使用した。

表3 Fe-W合金めっき浴組成	
めっき浴組成	濃度 (mol/L)
クエン酸3ナトリウム2水和物(Cit-Na)	0.2～0.5
塩化アンモニウム (NH ₄ Cl)	0.1～0.5
タングステン酸ナトリウム2水和物	0.14
硫酸鉄(Ⅱ)7水和物	0.06

表4 めっき条件		
	ハルセル試験	ビーカー試験
浴容量	267 ml	500 ml
電流値	5A	0.05A/cm ²
試験片	67×100 mm	30×40 mm
めっき時間	5分	60 分

浴条件は、Cit 濃度、NH₄Cl 濃度、pH に注目し試作を行なった。W 含有量、結晶粒径、硬度の測定は Ni-W 合金めっきと同様に行なった。表面観察には SEM およびレーザ顕微鏡を使用し

た。

3-2. 結果および考察

今回作製した Fe-W 合金めっき皮膜では銀白色の光沢のあるめっきが得られた。図 7 にハルセル試験の結果の一例を示す。しかし、Ni-W に比べ耐食性、硬度、靱性については良いものが得られなかった。

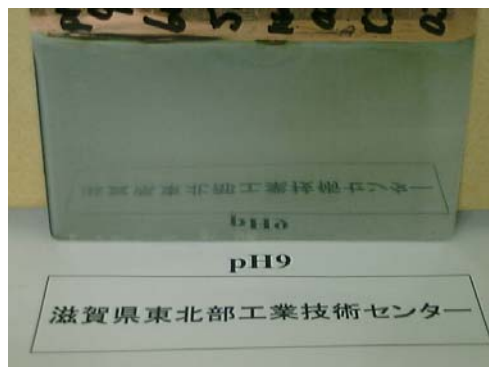
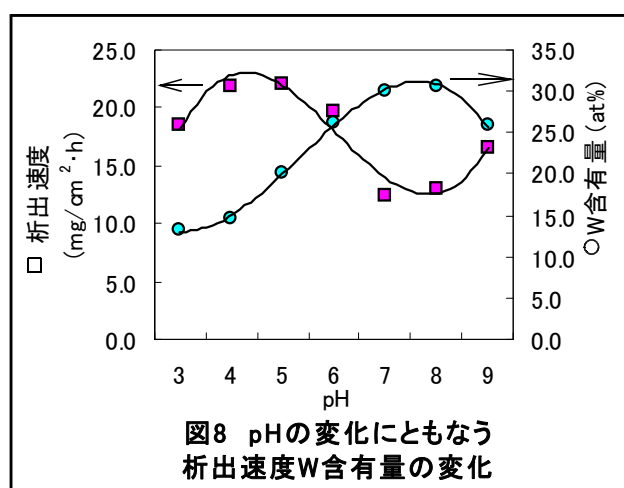


図 7 pH9、Cit-Na:0.2 mol/L NH₄Cl:0.3 mol/L の浴組成でのハルセル試験結果

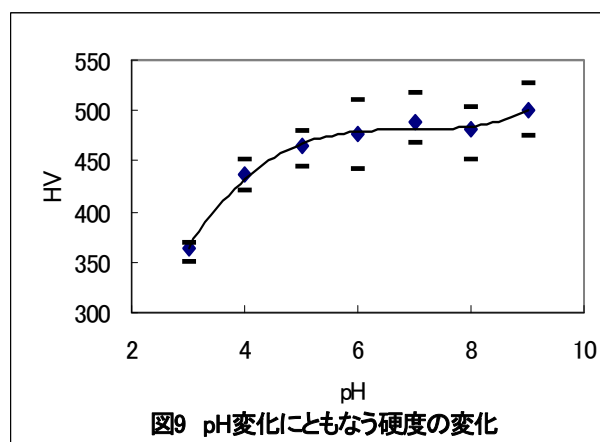


析出速度は 11 ~ 22 mg/cm²・h であり、1 時間めっきをすることで約 8 ~ 25 μm の膜厚のものが得られた。図 8 に pH の変化にともなう析出速度と W 含有量の変化を示す。また、図 9 に pH 変化にともなう硬度の変化を示す。析出速度や、W 含有量、硬度はいずれも pH の影響を大きく受けていた。

X 線回折では、いずれの条件で作製したのものも Ni-W 合金めっきに比べよりブロードなピークになっていた。Scherrer の式より求めた結晶粒径は 2 nm 以下であり、アモルファスの傾向

が強くなった。

図 10 に pH 変化にともなうハルセルパターンの変化を示す。pH が 5 以下では、光沢のある領域が小さく、光沢領域より低電流側では黒い筋模様が発生していた。さらに低電流側では黒色に変化していた。光沢面は保存時間の経過と共に色が曇っていく傾向があった。



る領域が小さく、光沢領域より低電流側では黒い筋模様が発生していた。さらに低電流側では黒色に変化していた。光沢面は保存時間の経過と共に色が曇っていく傾向があった。

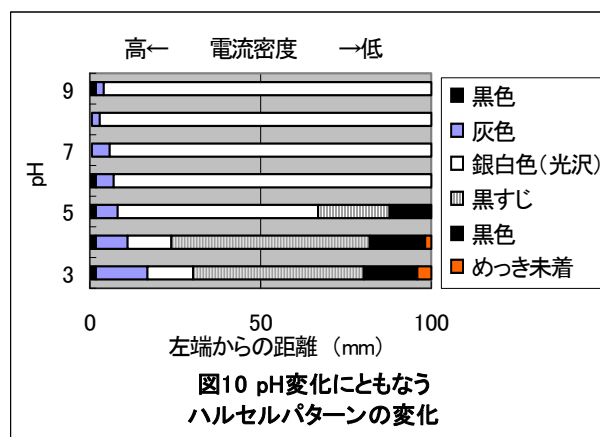


図11に pH3,7,9で作製しためっき皮膜の SEM 写真を示す。表面は球状の凹凸ができていた。

この凹凸は pH が 7、9 のものでは大きさ数が共に減少している事がわかった。pH7、9 のものでは、白い斑点状に写っている部分があった。この部分をEDXにより分析したところ他の部分に比べ酸素のピークが高かった。またpH9のものについて、レーザ顕微鏡で表面観察を行なうと、赤錆の発生が観察できた。他の試料のものについても観察したところ赤錆の発生が確認できた。このことから、前記の光沢の曇りはめっき皮膜

の酸化であることが確認できた。

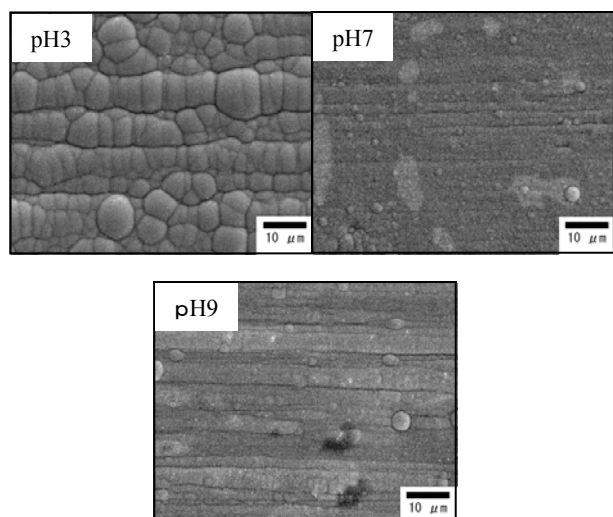


図 11 pH3,7,9 で作製した試料の
表面 SEM 写真

4. まとめ

以上の結果をまとめると表 5 になる。

表 5 実験結果のまとめ

	Ni-W	Fe-W
W含有量 (at.%)	14~20	15~30
硬度 (HV)	630~680	350~500
結晶粒径 (nm)	2~7	2以下
光沢性	比較的悪い	比較的良い
靱性	比較的強い	脆い

今回の研究では光沢性以外では Ni-W 合金めっきの方が優れた特性を示していた。しかしいずれのめっきにおいてもめっきしたままでは Cr めっきに匹敵する硬度は得られていない。

本研究は（社）日本自転車振興会補助物品の、めっき評価測定装置を利用して行った。

今後の研究課題

1. Fe-W 合金めっきの強度、硬度、靱性、耐食性の向上。
2. Ni-W 合金めっきにおける Ni 使用量の低減

文献

1. 電気鍍金研究会；環境調和型めっき技術，p 135 ～ 174，日刊工業新聞，（2004）
2. 渡辺徹；ナノ・プレーティング，p14，日刊工業新聞（2004）
3. 松田善樹,野口裕臣；電気 Ni-W 合金めっきによる耐磨耗性皮膜の形成,愛知県産業技術研究所 研究報告

2003, p40-43（2003）

4. 松田善樹,野口裕臣；鉄-タングステン合金めっき皮膜の作製；愛知県産業技術研究所 研究報告 2004, p44-45（2004）

5. Tohru Yamasaki,High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviors during grain growth,Scripta mater.44, p1497-1502（2001）

6. 渡辺徹；ナノ・プレーティング，p44，日刊工業新聞（2004）

7. 王峰，伊藤清，渡辺徹；電析 Fe-W 合金めっき膜の結晶学的構造と熱平衡状態図との関係，日本金属学会誌 第 64 巻 No11 p1133-1139，（2000）

8. 山崎徹、荻野善清、王文飛、福岡清人、阿藤敏行、野安彦；メカニカルアロイングによる Fe-TiN ナノ結晶複合粉末の作製と衝撃固化成形，粉体および粉末冶金第 40 巻第三号 p324-327（1993）

9. 山崎徹；電解析出法による高強度 Ni-W ナノ結晶合金の作製とマイクロ成形加工,表面技術 Vol.55,No4,2004,p242-247（2004）

10. 渡辺徹,渡辺将志；電析 Fe-W 合金めっき膜の切削刃物への影響,表面技術 Vol.48.No5,p549-553;（1997）

画像処理検査装置開発支援システムに関する研究(2)

機械電子・金属材料担当 川崎 雅生
工業技術総合センター 機械電子担当 小川 栄司

本研究は、画像処理による検査装置の開発等を目標とする企業支援のために行っており、検査に必要な画像処理の機能をパソコン上で確認しながら、任意の実行環境へ簡単に移植できることを目的としている。

今年度は2つの共同研究の中で、動画画像処理に適用するための課題について検討を行い、学習方法や特徴パラメータの抽出方法などの基本的な機能について改善を行った結果、10倍程度の高速化を実現できた。

1. まえがき

センターへの画像処理に関する相談に迅速・効率よく対応するために、また、支援のために開発した各種の画像処理機能を蓄積・管理し、必要に応じて更新・提供するために本システムの開発を行ってきた。これらの機能の詳細については、参考文献(1)～(8)を参照されたい。

今年度は、NN（ニューラルネットワーク）⁽⁵⁾による特殊な分類（教示区別が明確でない分類）や、リアルタイムに画像を処理するシステムへの支援が必要となったため、主として学習機能の強化と処理速度の向上を行ったので、その概要を報告する。

2. システムの強化

2.1 グループ学習機能

NNで分類を行う場合に、最終的（実際に判別するとき）には大分類（グループ）で十分であり、教示の時に各小分類データに画像上の明確な境界（色、形状等の区別）が無いような学習を効率良く行うために、グループ学習機能を追加した。

以下に、グループ学習の具体的な1例を示す。

図1は画像中の人の皮膚の部分を集めたもので、図2はその他の部分を集めたものである。この画像からRGBの組み合わせを学習用データとして抽出し、色だけの組み合わせでおよそ皮膚かどうかを判別する。

図1に含まれる皮膚見本において、撮影時の照明の違いにより、ほとんど白から黒までの領域に分散している。このため、適当な明るさで分割

（今回は4段階）し、図1に含まれる色をhグループ（暗い方から h0, h1, h2, h3）、図2に含まれる色をnグループ（暗い方から n0, n1, n2, n3）とした。

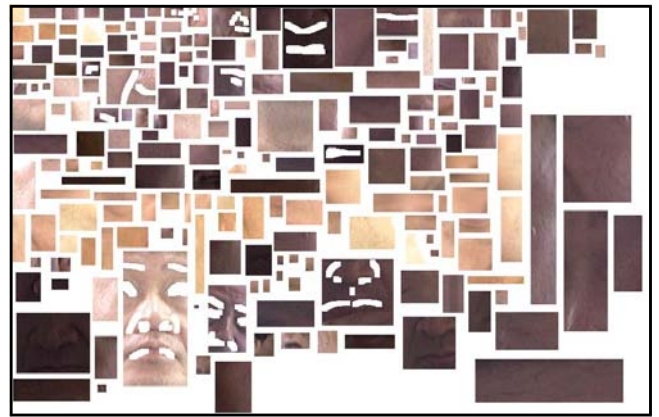


図1 教示用皮膚見本

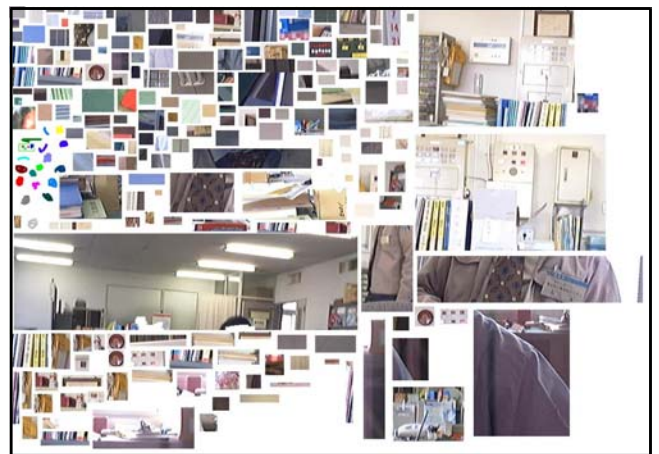


図2 教示用非皮膚見本

学習時には、h0と教示していても n0～ n3と判別されなければ（h0～ h3のどれかと判別されれば）、判別エラーでは無いという扱いをすることにより学習の手抜き（効率化）を行った。

初期値⁽⁶⁾から学習させ、90%以上認識ができた段階、もしくは1000回学習した段階のどちらかで停止させた条件での、従来型（全てを教示された h0や n1の単位で厳密に区別する学習）との学習速度の比較を表1に示す。

皮膚の色を機械的に4段階に分類すること自体がほとんど意味がないため、従来型の厳密な学習方法では認識率が向上していない。

表1 学習速度の比較

学習方法	従来型	グループ学習型
学習用データ数	720520	720520
初期値での誤認識数	563645	120369
学習停止までの回数	1000	19
学習停止時の誤認識数	143768	56746
認識率	80.0%	92.1%

最終的な学習結果を表2に示す。なお、暗すぎるものと灰色は、無条件に皮膚ではないとして学習対象から除いている（表2中の「学習対象外」の部分）。さらに、図1、図2のどちらにも同じ色の組み合わせが存在し、同じ組み合わせを多く含む方を正しく判別するように学習が進むため、少ない方の認識はエラーのまま残る（表2中の「学習不可」の部分）。

学習可能と思われる697,694個に対して、672,250個認識できたところで限界となったため学習を終了した。

NNを使わない（画像のRGBの値を統計的に処理して分類する）方法に比較して若干抽出精度が向上している程度であるが、NNで色データを抽出して学習する機能を利用することにより、新規の見本を追加するだけで人種の違い等にも対応できるメリットがある。

この機能を使うことにより、画像中で「人」か「動物」か「虫」かを区別するような場合、犬（小分類）や猫（小分類）をおよそ区別して教示し、最終的には「動物」として判別できれば実用上問題が無いような時に、手抜き型の学習として

グループ学習を利用することにより、教示時の曖昧さを吸収し、学習時間を短縮することができる。

表2 学習結果

	皮膚見本	非皮膚見本	全体
全画素数	316278	617397	933675
学習対象外(*1)	946	212209	213155
学習用データ	315332	405188	720520
学習不可(同数)(*2)			1228
学習不可(少数)(*3)			21598
学習の上限			697694
学習終了時の認識数			672250
全画素に対する判別結果	294899	589560	884459
NNを使わない分類結果(*4)	293546	589753	883299
*1: 暗いもの、RGBの値が同一(グレー) *2: 両方の見本に含まれるRGBの組で同数含まれているもの *3: 両方の見本に含まれるRGBの組で少ない側の合計 *4: RGBの組を経験で分類したもの			

2.2 線分探索型ラベリング

画像中の認識対象の位置や大きさを抽出する場合に、2値化後の画像に対してラベリングを行っている。

今年度は、共同研究の関係でVBからDLLの形で呼ばれることとなったが、

*対象物が大きいとスタックオーバーフローが発生

*ラベリング処理の高速化

という問題が判明した。

これらの問題を解決するために以下の改良を行った。

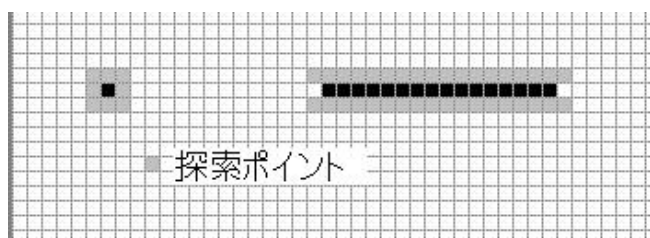


図3 ラベリング時の探索方法

従来は、図3左に示す画素（黒）の周辺（灰色）で連結する画素が存在するかを検出する関数を、再帰的に呼び出してラベリングする方法を採用していた。この方法の場合、探索アルゴリズムは簡単であるが、最悪（一度処理した画素は2度処理をしないとしても）クラスタ（連結する画素の塊）を構成する画素の数程度、再帰呼び出しが発生することになる。

そこで、図3右に示す線分探索型に変更した。

この方法は、未処理の線分を検出したら線分の左端から右端までラベリングを行い、隣接する未処理の上下の線分を探索する関数を再帰的に呼び出す方法で、再帰呼び出しの回数はおよそクラスタを構成する線分の数程度となる。

図4に示す処理速度比較用の画像を使って処理速度を比較したところ、線分探索型が4倍程度高速であることが確認できた。

なお、比較実験の処理の中には、[画像の入力] + [2値化] + [ラベリング] + [最大クラスタ以外は画像中から削除する] が含まれており、[ラベリング] 以外は同じアルゴリズムで行っている。このことと、図4には線分探索型には不向きな線幅1ドットのクラスタが含まれているが、現実の画像ではその比率は少ないと考えると、実用上はさらなる高速化が実現できていると思われる。

また、再帰呼び出しの回数を格段に減少できたため、VB から大きなクラスタを含む画像を処理させても、スタックオーバーフローが発生することは無くなった。

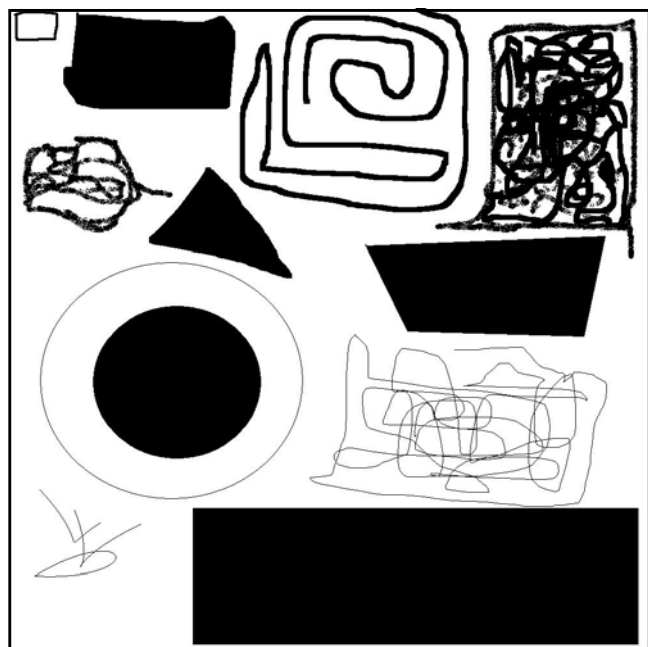


図4 ラベリング処理速度比較用画像

2.3 特徴パラメータ抽出時の高速化

NNで判別等を行う場合、本システムでは特徴パラメータを抽出するために、クラスタの長径を

求める必要がある⁽¹⁾。

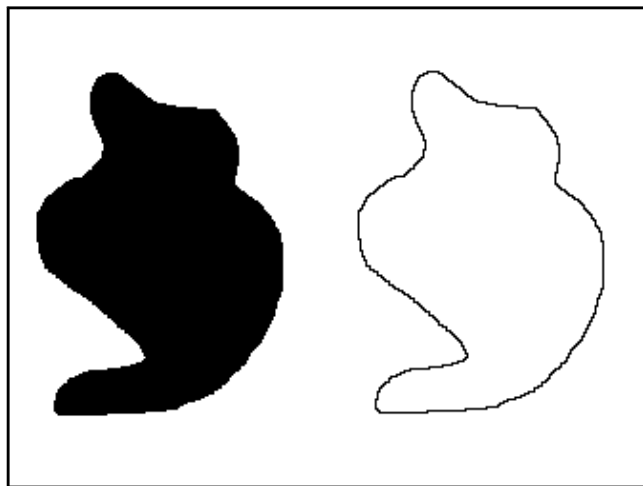


図5 殻化のイメージ

従来、図5左に示すようなクラスタに対して、図5右に示すような殻化を行い、クラスタの各外周点について、その点から下部の外周点をスキャンして2点間の最大距離を求めていた。

この方式は、クラスタが大きくなるほどスキャンに無駄が発生するため、殻化時に外周点を座標配列に格納する方法に変更した。

図4に示す画像に対して、各クラスタ（単独点も含めて112クラスタ存在する）の長径、面積等を求める処理を行った結果は、2.2の高速化も含めて全体で1.3倍強の高速化となった。

3. 適用事例の紹介

3.1 赤外線画像による温度異常監視

図6は、東北部工業技術センターと（株）立売堀製作所殿が共同で開発している自動火災検知・消火システムの実証化試験における、赤外線画像の1コマである（湖北広域行政事務センター クリスタルプラザ殿のご協力により、現地ゴミピットにて実証化試験を行っている）。

システムの詳細については参考文献(9)を参照されたい。

図6中では高温部が白く表示されている。

火災の事前検知を行うためには、赤外線画像で得られる温度情報により、火災となる可能性のある高温部を監視する必要があるが、ゴミピット内

には高温のクレーン（図7の右中央部）や蒸気

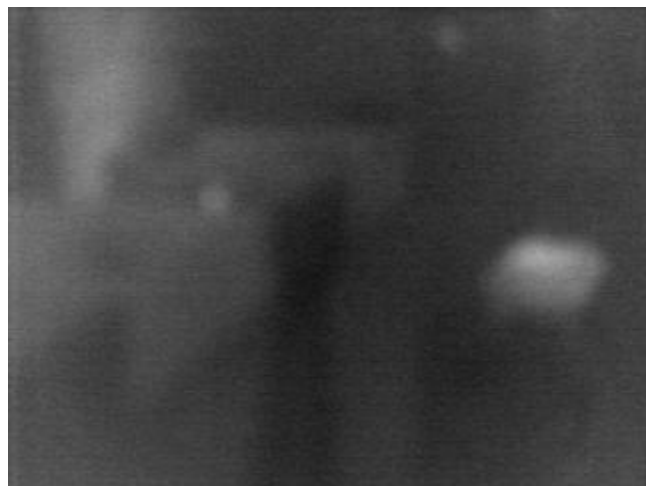


図6 ゴミピット内の赤外線画像

（図7の左上部）等が存在する。これらの火災になる可能性が無いものを除外して、本来監視すべき高温部のみを検出するNNを含んだ処理や判別のための学習処理等に、VBから呼べる形で本システムを適用している。

VBから使用するための手順は、

- ①原画像に対して、必要な前処理等の組み合わせを会話型処理で確認、決定（マクロの作成）。
- ②マクロを指定してDLL用プログラム出力。
- ③DLLをmake。
- ④VBからDLL呼び出し。

となる。



図7 図6の2値化画像

3.2 ラインセンサーによるフィルム欠陥監視

フィルムの製造過程では、異物の混入や巻き取りムラなどの欠陥が発生することがあり、これら

の検出と欠陥分類などが検査装置としては要求される。

図8は、東北部工業技術センターと工業技術総合センターおよび（株）アヤハエンジニアリング殿の3者で開発しているフィルム等の表面欠陥を監視するシステムで検出した欠陥画像である。ラインセンサーで抽出するため、画像の大きさは不定となっている。

図8に示す欠陥は次のとおりであるが、これらの欠陥以外に、髪なども製造工程によっては発生する。

（a）FE（フィッシュアイ）：

フィルム製造時に発生するペレット（原材料）の未溶解欠陥

（b）ゲル：

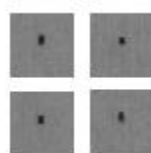
一般的にはFEと同様の要因により発生する欠陥

（c）虫：

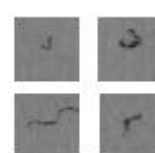
虫の死骸

（d）スジ：

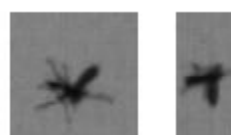
製造装置内の設備不具合により発生する欠陥



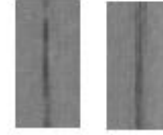
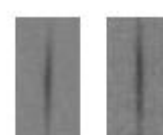
（a）



（b）



（c）



（d）

図8 欠陥事例

これらの画像から、分類対象を抽出するために必要な前処理や、NNによる欠陥分類機能をCか

ら呼べる形で本システムを適用している。

Cから使用するための手順は、

- ①原画像に対して、必要な前処理等の組み合わせを会話型処理で確認、決定（マクロの作成）。
- ②マクロを指定してC用サブプログラム出力。
- ③Cにインクルードして呼び出し。

となる。

4. まとめ

今年度行った改善により、動画像をリアルタイムに処理できる可能性が増加した。画像処理による検査装置の開発を検討されている企業のみなさんからのご連絡をお待ちしております。

文献

- (1) 川崎, “画像処理検査装置開発支援システムに関する研究(多値画像に対するニューラルネットワークの適用)”, 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(2003)
- (2) 川崎, “画像処理を応用した多目的検査システムの開発(2)”, 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2000)
- (3) 川崎, “画像処理を応用した多目的検査システムの開発(1)”, 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(1999)
- (4) 川崎, “金属製品の検査精度の向上に関する研究”, 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(1996～1998)
- (5) 川崎, “金属製品の検査精度の向上に関する研究”, 滋賀県立機械金属工業指導所業務報告(1995)
- (6) 川崎・有木, “2次元DCTを特徴パラメータとしたニューラルネットワークによる文字認識”, 情処第46回全大7c-2(1993)
- (7) 公開番号:特開2003-296112 (2003.10.17)
- (8) 川崎, “画像処理に対する知識処理の適用に関する研究”, 滋賀県工業技術センター研究報告, 1992
- (9) 櫻井, “自動遠隔制御技術の開発に関する研究(赤外線画像を用いたゴミ焼却ピットの自動火災検知・消火システムの開発)”, 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(2002)
- (10) マイクロソフト, “Visual C++チュートリアル”, 同, 1996
- (11) 日本規格協会, JIS G5502(1995) (球状黒鉛鉄部品)
- (12) 中野健一, “精密形状測定の実際”, 海文堂, 1992
- (13) 日本強靱鉄協会, 新版“球状黒鉛鉄品の標準顕微鏡組織写真集”, 同, 1996
- (14) 福村, “情報理論”, コロナ社

絹フィルム・ハイドロゲルの開発

高島支所

脇坂 博之

繊維・有機環境材料担当 三宅 肇

シルク構造体であるフィルムなどの品質管理の一手法として、シルクの分子量測定法を検討した。

その結果、シルクタンパクの一つであるセリシンをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の手法を用いることにより、天然～加水分解セリシンの分子量を測定することが可能となり、天然状態のセリシンの分子量は 45 万程度であることがわかった。

1．はじめに

高齢化社会を前に床ずれ介護に治癒効果のある創傷被覆材の開発が必要とされている。絹には抗菌性があり、細胞付着性や表皮細胞の増殖活性が良好で、炎症性も低いなどの報告¹⁻³⁾があり、創傷被覆素材として高いポテンシャルがある。そこで、絹から柔軟で実用的なフィルムおよび構造体を開発し、介護医療素材や化粧品材の開発を行う事を目標としている。

しかし、シルク構造体を工業的に利用するためには、物性や構造の再現性が高く、安定して生産することが重要である。高分子材料の化学的・物理的性質は、分子量に依存することが多い。シルクは天然繊維であり、絹糸の産地やシルク溶液の保管状態、処理工程の状態によって分子量が異なる可能性が考えられる。従って、シルクの分子量を測定することは品質管理の一手法として有効になる。

しかし、シルクを構成するタンパク質であるフィブロインとセリシンは、絹糸や繭などの天然に近い高分子量状態では溶媒に不溶で分子量の測定が非常に困難である。本研究ではシルクの分子量を測定する手法としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、シルクタンパクの一つであるセリシンの分子量測定を検討した。

2．実験

2 - 1．試料調製

セリシンはカシロ産業製セリシン P-140 を用いた。このセリシンはほぼ天然に近い状態の高分子量セリシンである。P-140 を水に分散させ、オートクレーブ（耐圧硝子製、TEM-D-3000）中、120℃で各時間（0、0.5、1、2、3、6 時間）加水分解処理を行い、凍結乾燥によって分子量の異なる試料を得た。

2 - 2．GPC測定

GPC に用いるセリシン溶液の調製は以下のように行った。各試料を 1.5ml エッペンチューブに採り、8M-LiBr 溶液を添加し、35℃、一昼夜振とうした。その後、遠心分離器にて 8000rpm、15 分処理を行い、上澄みを遠心ろ過フィルター（分画分子量 5000）にて 8000rpm、60 分処理を行った。濃縮液を Tris-HCl 緩衝液 + 0.2MNaCl (pH8.0) 置換しつつ、繰り返し遠心濃縮を行いセリシン溶液を得た。

GPC 測定は、液体クロマトグラフ（日立製、D-7000 La Chrom）を用いた。溶離液に Tris 緩衝液、GPC カラム（昭和電工製 KW-804）、カラム温度 30℃、流量 1.0ml/min、検出波長 280nm にて測定した。分子量マーカーとして、Thyroglobulin（Mw：669000）と MW-Maker（オリエンタル酵母製）を用いた。

3．結果および考察

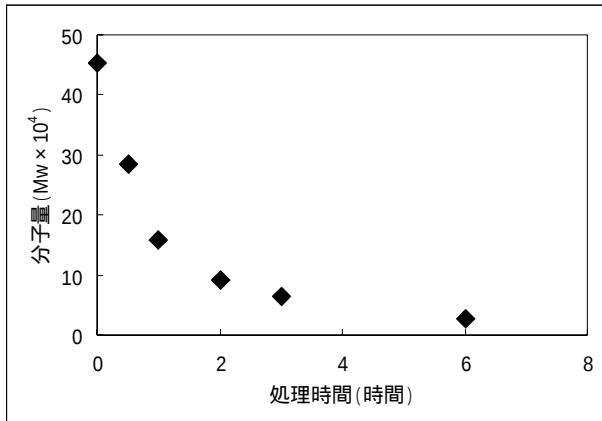


図1 加水分解時間とセリシンの分子量の関係

分子量マーカーから得た校正曲線を用いて、各試料のクロマトグラムより分子量を算出した。図1に加水分解処理時間とセリシンの分子量の関係を示す。

未処理セリシンの分子量は約 45 万程度あることがわかった。また、加水分解処理の初期においてセリシンの分子量は、急激に低下することがわかる。一方、分子量が 10 万以下になると、分子量の低下は緩やかになることから、高分子量のシルクを扱う際には試料の管理が重要になる事が推測できる。

また、GPC 測定を行う際には試料の可溶化が必要であるが、天然に近い高分子量のセリシンは溶媒に溶けないため従来 GPC 測定が困難であった。しかし、本手法を用いることで、天然状態から低分子量まで広範囲の分子量を測定することが可能となった。

4．まとめ

GPC を用いて、シルクタンパクの一つであるセリシンの分子量測定を行った。天然に近い高分子量セリシンの分子量測定が可能となり、その分子量が約 45 万程度であることがわかった。

また、高分子量であるほど分子量低下が激しいことがわかった。さらに、本測定法はフィブロインの分子量測定にも応用が可能であり、現在フィブロイン分子量測定への展開を検討している。

従って製品の物性、品質を維持、管理する上で

分子量が大きく起因することが考えられ、GPC 測定はその評価に有効な手段であることがわかった。

謝辞

セリシン試料を提供して頂いたカシロ産業株式会社の方々に深く感謝致します。また、本研究の一部は平成 16 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「絹フィルム・ハイドロゲルを用いる高機能創傷被覆素材の開発」の援助によるものであり、ここに謝意を表します。

文献

- 1) J.Biomed.Mater. Res.,89,1215-1221(1995)
- 2) 特開 11-253155
- 3) J.Biomed.Mater. Res.,46,382-389(1999)

繊維製品の快適性評価に関する研究

－布団の官能評価について－

繊維・有機環境材料担当 石坂 恵

布団の快適性評価について、形状の異なる布団である「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。

1. はじめに

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）について、寝心地や快適性等の主観的な要素を評価する標準的な方法はまだ確立されてはいない。近年、県内企業によって、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、今後の製品設計、および快適性評価につながる知見を得るため、布団についての心理的な評価値を得ることを目的とした。

2. 方法

2.1 調査方法

通常の布団とは形状の異なる布団（楕円形、掛け布団・敷き布団一体型）である「みのむしふとん」（（株）ワタセ製）についての官能評価を行った。

官能評価は、2005年2月に、「みのむしふとん」購入者を対象に、200名へ質問紙を配布回収することにより行った。有効回答者数は69名（男性32名、女性37名）であり、年齢は3歳～70歳である。今回は、そのうち、大人用のみのむしふとんを使用していた51名の評価についての報告をする。

調査は17項目の対語からなるSD法による5段階評価とした。評価項目は、デザイン項目〔

形（面白い - 面白くない） インテリア感（ある - ない）〕、睡眠前後の項目〔 手出し口、ポケットについて（便利 - 不便） ふとんに入ることが（楽しい - 楽しくない）〕、身体項目〔 動きやすさ（動きやすい - 動きにくい） 寝心地（良い - 悪い） 扱いやすさ（便利 - 不便）〕、睡眠項目〔 熟睡感（ある - ない） 寝つき（良い - 悪い） 寝心地（良い - 悪い）〕、生理項目〔 保温性（あたたかい - 寒い） 感触性（気持ちよい - 気持ちよくない） 快適性（快適 - 快適でない）〕、心理項目〔 安心感（安心できる - 不安） 落ち着き感（落ち着く - 落ち着かない） フィット感（ある - ない）〕、総合評価〔 総合的に（良い - 悪い）〕である。

2.2 解析方法

分析方法は相関分析を用いた。

3. 結果および考察

図1に、51人の平均値のSDプロフィールを示す。平均得点の値が大きい（グラフ上）ほど肯定的な評価をしており、値が小さいほど（グラフ下）否定的な評価を表している。全ての項目で0以上の評価を得ており、みのむしふとんの評価は全体的に良いと言える。特に、評価が高い項目は、形の面白さであり、安心感や落ち着き感の評価も高くなっていた。

また、標準偏差について、手出し口・ポケットの便利さ(1.10)や動きやすさ(1.84)、扱いのしや

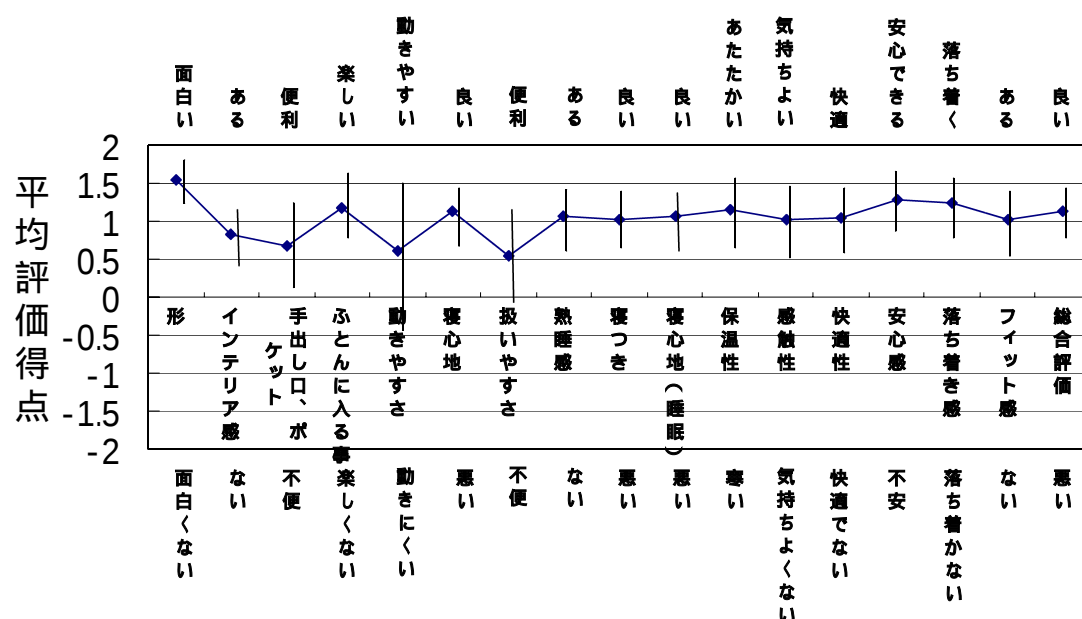


図1 大人用みのむしふとんの評価

すさ(1.15)についての評価の標準偏差値が大きく、これらの項目については個人差が大きかった。手出し口やポケットについては、使用している人と使用していない人がいること、扱いやすさについては、布団の上げ下ろしをする人にとっては掛け布団と敷き布団一体型であることが便利であるものの、ファスナーやポケットなどがあることで、洗濯に関する扱いはしにくいこと等の意見があり、使い方によって評価が分かれたようだった。

図2に、総合評価得点と各評価項目との相関係数を示す。

	評価項目	相関係数
デザイン項目	形(面白い - 面白くない)	0.33
	インテリア感(ある - ない)	0.34
睡眠前後の項目	手出し口・ポケット(便利 - 不便)	0.31
	ふとんに入る事が(楽しい - 楽しくない)	0.63
身体項目	動きやすさ(動きやすい - 動きにくい)	0.58
	寝心地(良い - 悪い)	0.81
	扱いやすさ(便利 - 不便)	0.51
睡眠項目	熟睡感(ある - ない)	0.68
	寝つき(良い - 悪い)	0.65
	寝心地(良い - 悪い)	0.78
生理項目	保温性(温かい - 寒い)	0.71
	感触性(気持ちよい - 気持ちよくない)	0.65
	快適性(快適 - 快適でない)	0.78
心理項目	安心感(安心できる - 不安)	0.75
	落ち着き感(落ち着く - 落ち着かない)	0.76
	フィット感(ある - ない)	0.65

図2 総合評価と他の評価項目との相関係数

数を示す。熟睡感(0.68)、寝つき(0.65)、寝心地(0.78)の睡眠項目と、保温性(0.71)、感触性(0.65)、快適性(0.78)の生理項目と、安心感(0.75)、落ち着き感(0.76)、フィット感(0.65)の心理項目の相関係数の値が高く、布団の評価において、睡眠、生理、心理に関する項目が重視されていると考えられる。

4. まとめ

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の評価が高かった。個人差が大きかったのは、手出し口・ポケットの必要性や扱いのしやすさの項目であり、使い方により評価が分かれたようだった。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り、布団の形状の違いが、これらの項目にどのように影響しているのか今後検討していく。

謝辞

この研究を実施するにあたり、ご指導いただいた宝塚造形芸術大学大学院加藤力教授、並びに研究にご協力いただいた株式会社ワタセ辻貴史社長に深謝いたします。

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

超臨界流体による高分子材料や繊維のケミカルリサイクルについて検討を行なうための予備実験として、超臨界アルコールによるセルロースの分解反応について検討を行なった。メタノール、エタノールに比べて2 - プロパノールを用いた場合に高い変換率が得られた。また、本反応によってセルロースはアルコールの種類によらずカルボニル化合物を含むアルコール可溶成分に変換された。

1. はじめに

資源の枯渇が深刻な状況となっており、製品として使用したものを再生するための技術の確立が望まれている。特に高分子材料や繊維材料は使用量・廃棄量が多く、その再利用技術の開発が急務となっている。

繊維を含む高分子材料のケミカルリサイクルにおいては、構成単位であるモノマーまたはオリゴマーまで分解を行うことで、再度原料として用いることができるため、バージン材と同等品質の製品の製造が可能であり大変魅力的である。近年、超臨界流体[1]による高分子材料のケミカルリサイクル技術に関する報告が注目されている。たとえば、PET(ポリエチレンテレフタレート)を超臨界水[2]または超臨界メタノール[3]で処理する事により、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルおよびエチレングリコールに加溶媒分解することができる。このとき、水またはメタノール以外の試薬や触媒を必要としないため、後処理が容易であり、廃棄物も産出しないため環境にやさしい技術である。ここで分解されたモノマーを用いて再度重合を行なえば、PETとして再利用できる。

本研究では高分子材料など廃棄物の超臨界流体による原料へのケミカルリサイクルならびに、超臨界流体による付加価値の高い有用化学物の合成について検討を行なう。その予備的研究として、簡易な反応装置を用いて超臨界アルコール中におけるセルロースの分解挙動について検討を行なっ

たので報告する。

2. 実験

装置 反応容器には SUS316 チューブ (o.d. 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。加温にはソルトバスを用いた。

実験操作 粉碎したろ紙 (Whatman 定性用) を 100 の乾燥機で乾燥し、50 mg を秤量した。この試料およびアルコール 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。片端のナットを開け、容器内容物を取り出し、反応に使用したアルコールにより容器内残留物を洗い出した。濾過により不溶成分と溶液に分離し、不溶成分は乾燥機 (100) で 1 時間乾燥の後、重量および IR 測定を行なった。また、溶液は溶媒を減圧濃縮し、溶解成分の IR スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

超臨界メタノール (臨界温度 $T_c = 239$) エタノール ($T_c = 241$) および 2 - プロパノール

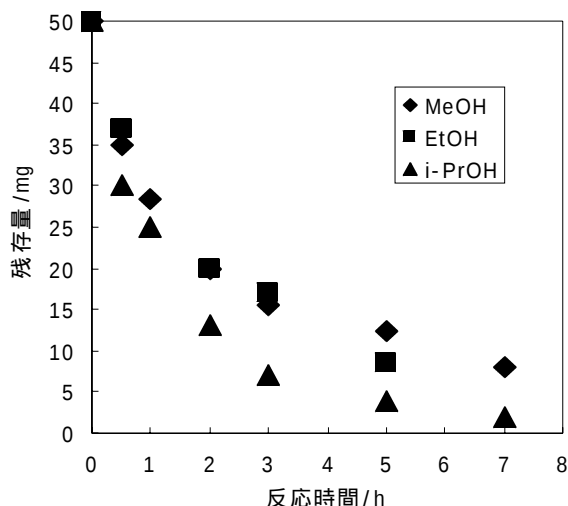


Figure 超臨界アルコールによるろ紙の分解におけるアルコール不溶成分の重量変化（反応温度 300℃）。

（ $T_c = 235^\circ\text{C}$ ）を用いてろ紙（セルロース）の分解について検討した。Figure に各種超臨界アルコールによる本反応の、反応後のアルコール不溶成分の重量の経時変化を示す。各アルコール中でセルロースがアルコール可溶成分に変換され、不溶成分の重量が時間とともに減少した。メタノール、エタノールの場合に比べて 2 - プロパノールを用いた場合に、不溶成分の減少が速かった。超臨界アルコールによるセルロースの分解において、今回検討を行なったなかで超臨界 2 - プロパノールが最適な溶媒であることがわかった。さらに、不溶成分の IR 測定を行なった結果、セルロースと同一のスペクトルが得られたことから、不溶成分は未反応のセルロースであることが確認できた。

アルコール可溶成分を減圧濃縮後 IR 分析したところ、アルコールの種類によらず 1730 cm^{-1} に C=O 伸縮振動による吸収が確認された。Sasaki らは超臨界水中でセルロースの加水分解による単糖類の合成について検討を行ない、糖類以外にケトン、アルデヒド、カルボン酸のようなカルボニル基を含む化合物の生成を報告している [4]。このことから、今回の超臨界アルコールによるセルロースの分解反応においても、同様の化合物の生成が考えられ、今後、生成物の構造決定を行ない、超臨界水との生成物分布の違いなどについて検討

を行なう予定である。

4 . まとめ

超臨界メタノール、エタノールおよび 2 - プロパノール中におけるセルロースの分解反応について検討を行ない、その反応速度を比較したところ、超臨界 2 - プロパノールを用いた場合に、分解速度が速かった。また、カルボニル基を含む化合物の生成が確認できた。今後、超臨界流体中における種々の廃棄資源の反応挙動を検討し、それらのケミカルリサイクルの可能性を見出していきたい。

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 . 斎藤 監修, 超臨界流体の科学と技術, 三共ビジネス, (1996).
- 3 . T. Sako *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**, 342(1997).
- 4 . M. Sasaki *et al.*, *J. Supercritical Fluids*, **13**, 261-268 (1998); M. Sasaki *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2883-2890(2000).

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 (予備調査)

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を支援するため、既存技術では再製品へのリサイクル化や、樹脂原料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実現する方法の一つとして、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ミクロ相容化新規ポリマーを開発するための予備調査および予備実験を行った。

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、産業界では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。プラスチックなどの高分子材料分野では、既にリサイクル化が進みつつあるが、一方で難分解化合物やFRPなどの複合化されたものは、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。従って、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。

再資源化技術を開発するにあたって、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。

本研究では、超臨界流体技術を利用し、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、超臨界の最先端研究機関調査と、超臨界二酸化炭素による予備実験を実施した。

研究機関調査では、超臨界研究の最先端機関である(独)超臨界流体研究センター、および超臨界反応処理を地域の産地廃棄物に応用している宮城県産業技術総合センター(いずれも仙台市)を訪問し、聞き取り調査した。

また、予備実験については、県内企業提供のFRP 廃棄物を試料とし、食品抽出用超臨界反応装置を用い、二酸化炭素を使った予備実験を行った。

2. FRP 廃棄物の発生量

(社)強化プラスチック協会提供資料により、図1に用途別廃棄 FRP 製品発生量、表1に FRP 製品の用途別出荷量を示す。

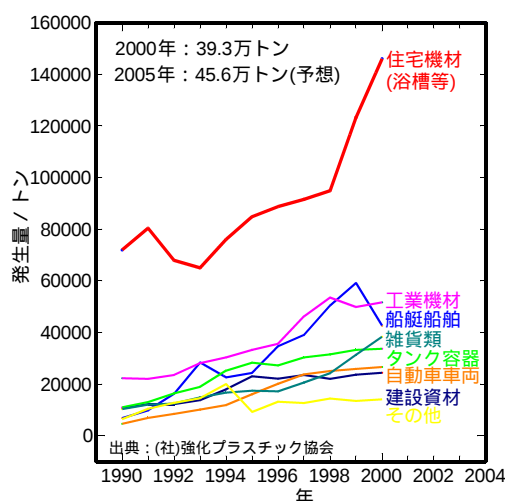


図1 用途別廃棄 FRP 製品発生量

図1に示すように、使用済み FRP 廃棄物は年々増加する一方であり、強化プラスチック協会では、2005 年には 45.6 万トン(住宅建設: 29.2 万トン, 輸送機器: 5.6 万トン, 工業機材他: 10.8 万トン)発生すると推定している。

製造出荷の面からみると、FRP 製品製造工場からは、トリミングバリ(耳)、成形不良品、試作品、不合格品、工程ロス、焼却灰などの廃棄物が発生しており、生産量の 5 ~ 10 %を占めている。これらの再資源化比率は、セメント・アスファルト用骨材として 14.7 % (2000 年)、17.2 % (2005

年見込み)であり、その他熱として回収されているが、それ以外は余りリサイクルされていない。

回収困難な理由として、
多種類の材料が混合している。

効果的な分離方法がない。

コストが合わない。

などが挙げられる。

このため、FRP 樹脂から樹脂原料を、安価・高収率で分離・回収し、再利用可能とする新しい技術が求められている。

表1 FRP用途別出荷量(H13全国)

分類	項目	H12(2001) (トン)	前年比 (%)	H13(2002) (トン)	前年比 (%)
建設資材	波平板, 建設資材	53,500	112	50,900	95
浴槽・浴室ユニット	浴槽, 浴室ユニット, 関連製品	102,200	100	98,900	97
浄化槽	浄化槽, 関連製品	65,300	86	61,300	94
船艇・船舶	船艇, 船舶, フォート, 筏等を含めた関連製品	15,400	92	12,300	80
自動車・車両	自動車, 車両およびこれらに固定される製品	23,100	96	22,400	97
タンク・容器	タンク, 容器, 耐食機器	32,300	97	30,600	95
工業機材	パイプ, ハウジング, 電気製品	46,800	97	40,100	86
雑貨	ヘルメット, スポーツ用品	34,900	96	32,900	94
その他	いずれとも分類しがたい成形品	8,000	118	9,800	122
合 計		381,500	98	359,200	94

(社)強化プラスチック協会統計より抜粋

3. 超臨界流体技術による再資源化

物質は、固体・液体・気体の状態で存在し、図2に示す状態図の臨界温度および臨界圧力を示す臨界点以上では「**超臨界**」といわれる状態になる。

ここでは分子運動が非常に活発で、分子がバラバラの状態で存在するようになるため、気体のような「**拡散する力**」と液体のような「**溶解する力**」を併せ持つ独特の流体となっている。超臨界流体は、このように特異な性質を持つため、多方面での応用が期待されている技術である。

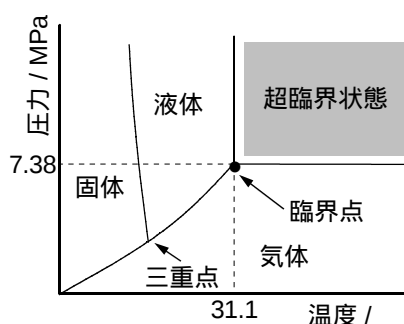


図2 物質の状態図

各種流体の超臨界点を表2に示す。

表2 各種流体の超臨界温度および圧力

	温度(°C)	圧力(MPa)
水	374.15	22.1
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

本研究では、超臨界流体技術を応用し、FRP 廃棄物など、2 種類以上の原材料で構成される複合材料を超臨界流体で分解・分離して、原料成分または再利用可能成分へと分離・回収する技術開発を目指している。また、相容性の悪いプラスチック材料を相容化することによる新しい機能や物性を併せ持つ新規ポリマーの開発を行う。

4．超臨界流体研究を行う先進機関の調査

本研究を実施するにあたり、超臨界流体の現状を調べるため、超臨界研究の最先端機関である(独)産業技術総合研究所東北センター超臨界流体研究センター 3 チーム(流体特性解明,有機反応,プロセス)および宮城県産業技術総合センターを訪問し、FRP の超臨界処理について以下の指導・助言を得た。

4．1 超臨界流体センター

■ 流体特性解明チーム 相澤崇史氏

流体の特徴として、超臨界二酸化炭素(scCO_2)は緩やかな遅い反応であり、通常 CO_2 を溶媒 + 反応原料の両方の機能(役割)として使用する場合が多い。従って、触媒やイオン性液体を添加することが多い。

一方、超臨界水(scH_2O)は、分子状態にまで分解し、あるいは分子から合成でき、さらにはステンレスをも腐食する力を持っている。

FRP の scCO_2 分解については、膨潤が起これなければ分離は期待できない。

装置は、 scH_2O の方が初期コストは高いが、断熱さえできればすぐに 400 くらい上昇するので、後々のことを考えればコストは安い。これは、 H_2O は常圧では液体であり、 CO_2 は気体であるので、 CO_2 は蒸発熱にエネルギーを取られてしまうためである。

観測窓を設計する場合は、いずれの流体でもサファイヤの使用で可能である。サファイヤは意外と圧力に非常に強い材料である。

■ 有機反応チーム 白井誠之氏

scCO_2 は合成とリサイクルに、 scH_2O は分解に使用できる。

通常の溶媒中での反応は、反応後抽出や分離作業が必要となるが、 sc 流体は、物理的に分離されてしまうので、このような作業は不要となる。

PET 樹脂、ポリエステル繊維は scH_2O ですぐに加水分解できる。

ナイロン 6 の原料合成(ϵ カプロラクタム)と分解ができる条件を既に確立している。

FRP の分解では、ガラスなど不溶物が入っているので、あらかじめ熱分解(溶融)など前処理が必要となるかも知れない。

sc 処理前に FRP を粉砕してしまうと、回収されたガラス繊維が短繊維化して、分離後の用途が狭くなるので、何を回収するのか目的を決めてから実験を行った方が良い。

ガラス繊維を含む FRP 分解では、静岡大学の佐古教授が研究しており、国内で最も詳しい。

FRP 中の CaCO_3 は、 sc 処理で Ca は溶媒中に溶解、 CO_2 は揮散してしまっていて、結局ガラス繊維しか回収できないかも知れない。

■ プロセスチーム 鈴木明氏、増田善雄氏

装置の開発や反応条件・効率を求めるため、流体シミュレーション(解析ソフト:Stream)を実施している。ゆっくり超臨界に持っていくと、圧力・温度が上昇中に別の反応が起こる可能性がある。期待される反応を得るため、一気に反応条件に持っていく場合の制御条件を決定できる。(マイクロリアクション)

参考図書として、シーエムシー出版「超臨界流体反応の基礎と応用」碓屋隆雄著¥3,800 が良い。

4．2 宮城県産業技術総合センター

食品バイオ技術部食品機能班 佐藤信行氏

宮城県では、干し柿が 500 t / 年生産され、その皮 50 t が廃棄物となっている。東北大学、産地組合の協力のもと、これを scCO_2 で処理して、抗酸化性物質など有用成分の抽出研究を行っている。抽出条件をコントロールすることにより、 β

カロテン，脂肪酸類を抽出できることを見い出している。

超臨界流体の注意点と問題点

条件出しが極めて重要であり，処理時間によっては，反応が進みすぎて分解まで進んでしまう場合があり，注意を要する。

5．FRP 廃棄物の超臨界予備実験

5．1．試料

リサイクル対象となる FRP 廃棄物は，県内の工業機材メーカー，浴槽メーカーより提供を受けたものを使用し，主成分が不飽和ポリエステルとエポキシ樹脂からなる廃棄物を用いた。

不飽和ポリエステル樹脂は，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）との不飽和ポリエステルの主鎖中の 3 重結合にスチレンをビニル共重合して架橋させた樹脂である。

実験に供した FRP 試料を写真 1 に示し，超臨界処理条件を表 3 に示す。



No.1

No.2

No.3



No.4



No.5

写真 1 反応に使用したFRP廃棄物試料

表 3 試験に用いたFRP試料

FRP	No. 1 エポキシ樹脂 + ガラスクロス	No. 2 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	No. 3 不飽和ポリエステル + 水酸化アルミニウム (透明層)	No. 4 不飽和ポリエステル + 水酸化アルミニウム (白層)
反応条件				
反応溶媒	scCO ₂	scCO ₂	scCO ₂	scCO ₂
圧力 (MPa)	10	10	10	10
温度 ()	50	50	50	50
反応時間 (min)	15	15	15	15
分解温度(, TG/DTA)	363.1	382.1	386.4	379.1
減量率(%, TG/DTA)	59.2	33.6	86.8	87.9

5．2 実験

5．2．1 超臨界反応装置と反応槽

写真 2（左）に，実験に用いた装置を示す。本装置は，バイオマスや工業材料等の分解および成分抽出を行うための日本分光㈱製の超臨界反応システムである。

このシステムは，送液ポンプ類，圧力制御装置，オープン，安全弁，配管系から構成され，50ml 反应用圧力容器(写真 2 右)は SUS316 製である。



写真 2 超臨界反応装置(左)と反応容器(右)

5．2．2 超臨界反応条件

流体は二酸化炭素を用い，温度 50 ，圧力

10MPa，反応処理時間 15 分である。

また，酸やアルカリ，他の溶媒などは添加せずに反応させた。

5.2.3 T G / D T A 測定

熱重量 / 示差走査熱量分析は，理学電機(株)製 TG8120 を用い 10 /min の昇温速度で測定した。

6. 結果

4 種類の試料について，超臨界処理の実施前後

の様子を写真 3 に示す。

いずれも，この条件では分解反応が観察されず，膨潤すら起こらないことが分かった。また，表 4 に示すように，処理前後の重量変化も見られなかった。

表 4 超臨界処理前後の重量変化

	No.1	No.2	No.3	No.4
処理前	4.80mg	4.38mg	2.27mg	2.83mg
処理後	4.84mg	4.06mg	2.27mg	2.78mg

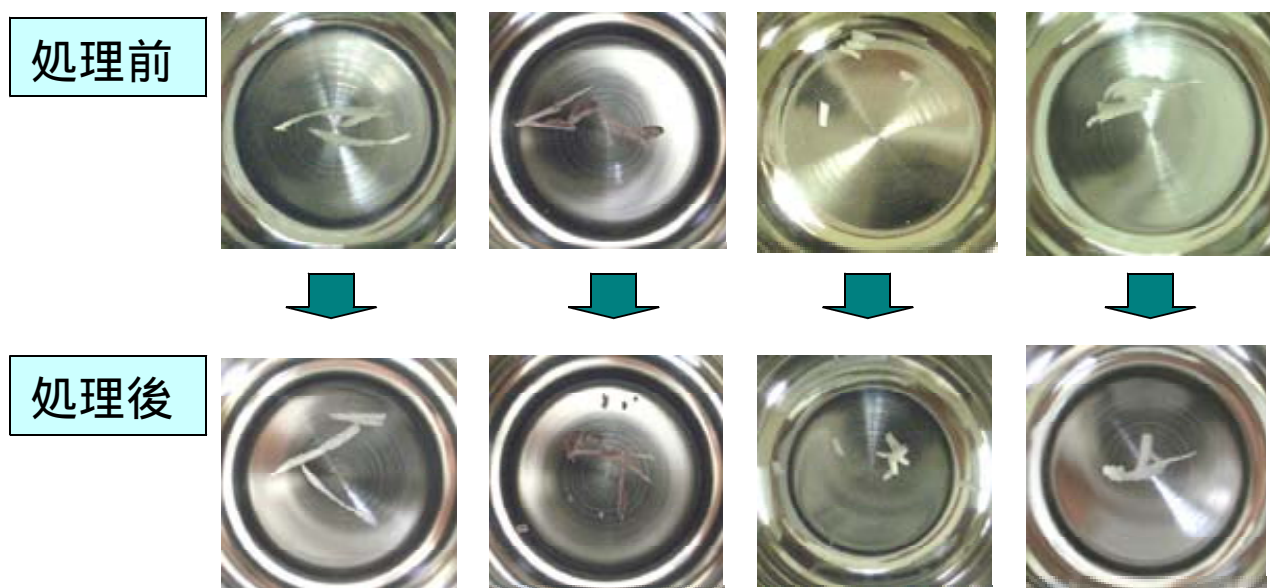


写真 3 FRP 廃棄物の超臨界二酸化炭素による処理

7. 導入予定のプラスチック相容化システム

本研究では，FRP・ポリマーアロイ・ブレンドポリマー等，2 種類以上の原材料で複合化したプラスチック製品の廃棄物を処理して再利用可能な材料に分離することと，有用物質の抽出と未相容材料どおしを相容化することを目的としている。

従って研究に必要な装置の材質として，全ての流体に対応できるハステロイ製が理想であるが，価格の制約から耐食性のステンレス SUS316 製で仕様を以下に検討した。

図 3，図 4 にそれぞれ装置の組立参考図と超臨界処理フローのイメージを示す。

ガス導入部

入口クーラー：10MPa，40

CO₂ ポンプ：30MPa，2.5 ～ 25ml/min

超臨界反応部

圧力容器：30MPa，300，500ml

ヒーター：500

気液分離部

出口クーラー：30MPa，300

気液分離器：10MPa，85，100ml

制御部

制御機能：反応部の温度と圧力制御

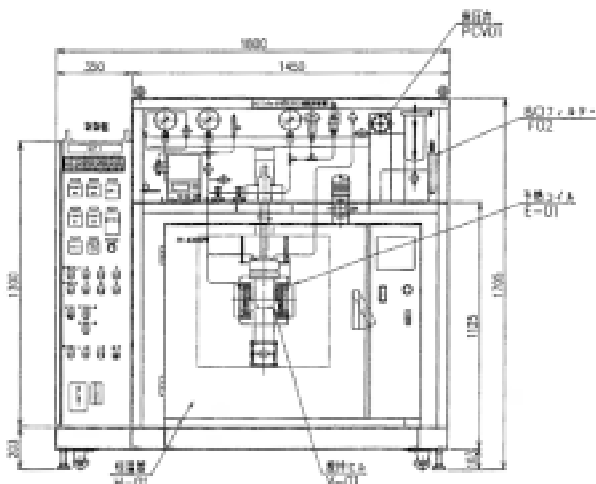


図3 プラスチック相容化システム組立参考図

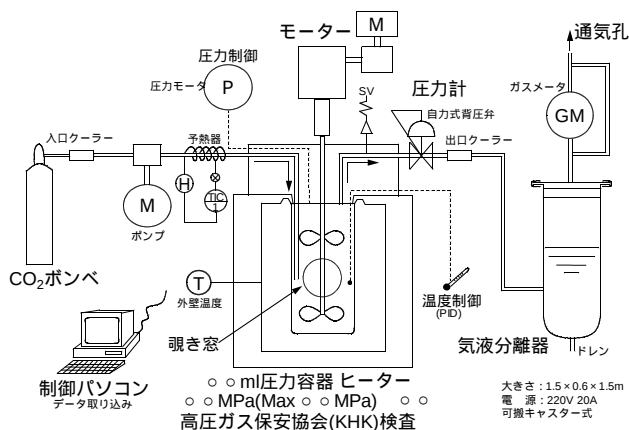


図4 超臨界処理のイメージ

文献

- 1) 社団法人強化プラスチック協会, FRP 再資源化・処理システム委員会, 「FRP 再資源化・処理システムガイドライン」平成 8 年 3 月
- 2) 新井邦夫, 榎木啓人ほか, グリーンケミストリーシリーズ 3 超臨界流体の最新応用技術 / 環境保全・高分子加工・各種合成反応, (株)エヌ・ティー・エス
- 3) 新井邦夫, 佐古猛ほか, 超臨界流体の環境利用技術, (株)エヌ・ティー・エス
- 4) Jasco Report 超臨界最新技術特集第 6 号, 日本分光
- 5) 岡島いづみ, 山田和夫, 菅田孟, 佐古猛, 亜臨界～超臨界水を用いたポリ樹脂および CFRP の分解, 化学工学論文集, 第 28 巻第 5 号(2002)
- 6) 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, p.557-563 (Oct.2001)

7) 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, 日立テクニカルレポート No.42 (2004-1)

8) 長安孝明ら, 超臨界水による難分解性物質の分解, 日本原子力学会, 「2001 年秋の大会」

エレクトロスピニング法による不織布の 用途展開に関する調査（予備調査）

繊維・有機環境材料担当 東山 幸央

繊維・有機環境材料担当 三宅 肇

エレクトロスピニング法とは、近年注目を集めているナノファイバー技術の一環で、従来の製造技術では不可能であったナノメートルサイズ（繊維径 $1\text{ }\mu\text{m} = 1000\text{ nm}$ 以下）の不織布を比較的簡便に製造できる方法である。本法では、試料を溶液化できればナノメートルサイズの不織布を得られる可能性がある。

よって従来技術では繊維化不可能とされていた高分子材料の、ナノサイズ不織布化技術の検討に先立ち、予備調査として絹製造時の廃棄タンパクであるセリシンのエレクトロスピニングについて検討を行った。

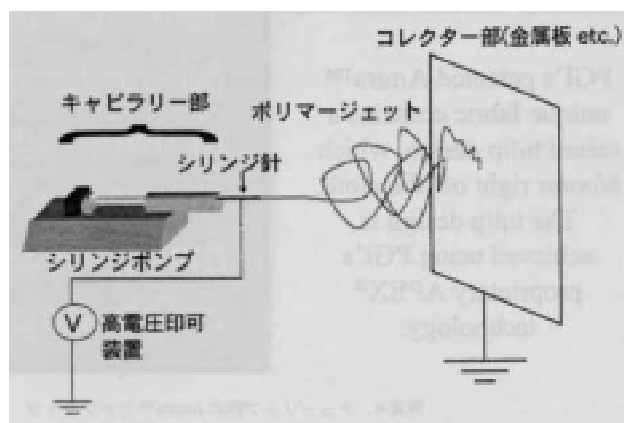
1. はじめに

1-1 ナノファイバーとは

従来の工業化プロセスでは紡糸不可能であったサブミクロンサイズ（ $< 1\text{ }\mu\text{m} = 1000\text{ nm}$ ）の超極細繊維。比表面積が非常に大きく、従来の繊維にない様々な特徴がある。

1-2 エレクトロスピニング法とは

ポリマー溶液に高電圧を印可してキャピラリー先端から噴出させ、ポリマー溶液を極細化すると同時に溶媒を蒸発させ、続いてポリマーを捕集することにより、ワンステップで超極細繊維からなる不織布を得る方法。



（図1）エレクトロスピニング法の概念図

2. 実験

2-1 実験試料

- ・低分子量セリシン（L-Ser）（ $M_w = 30,000$ ）
- ・高分子量セリシン（H-Ser）（ $M_w = 400,000$ ）
- ・ポリビニルアルコール（PVA）は、クラレポバール PVA-117 を用いた。
- ・界面活性剤は、ノイゲン EA-120（第一工業製薬）を用いた。

2-2 実験条件

2-2-1 エレクトロスピニング条件

- ・エレクトロスピニング実験装置は、滋賀県立大学より借用した。

印可電圧：10kV

キャピラリー：ゲージ№ 21G（ $0.8\text{ mm } \phi$ ）

針先 - 捕集板距離：10cm

2-2-2 試料の溶液化

セリシンおよびポリビニルアルコールを 5% ノイゲン EA-120 水溶液に投入し、約 60 で 1 ~ 2 時間攪拌した後、オートクレーブ処理（ $115^\circ\text{C} \times 3$ 分）した。

Run 1：PVA（5%）

Run 2：L-Ser（5%） / PVA（5%）

Run 3：H-Ser（1%） / PVA（5%）

Run 4：L-Ser（5%）

Run 5：H-Ser（1%）

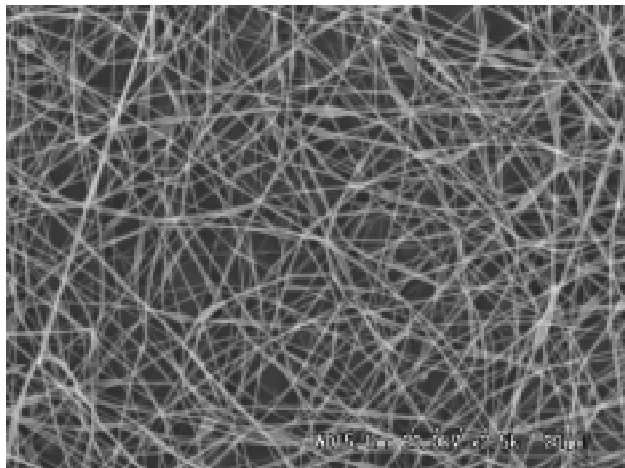
3．結果および考察

Run 1：PVA（5％）

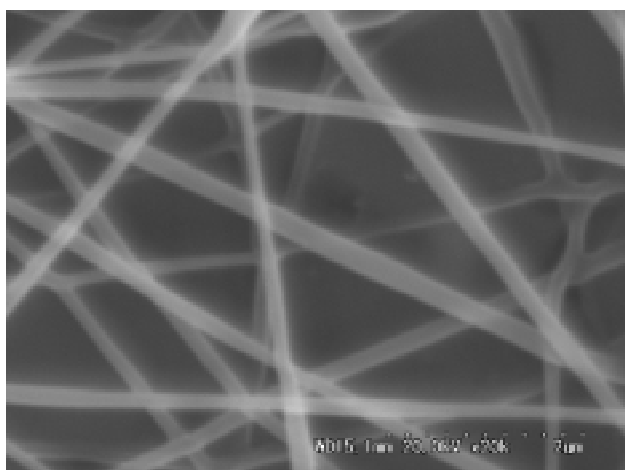
→ 繊維形成確認。

Run 2：L-Ser（5％） / PVA（5％）

→ 繊維形成確認。



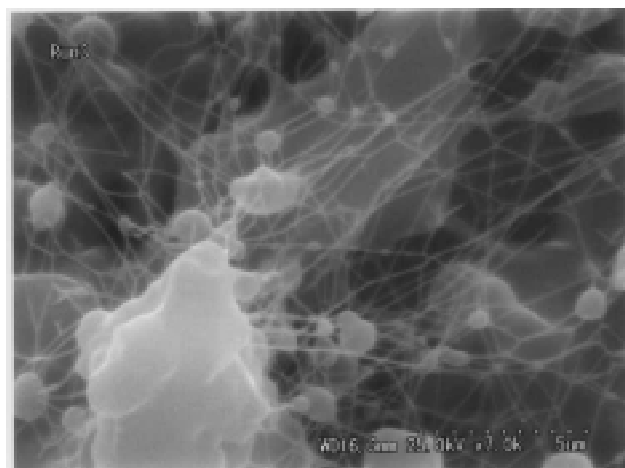
（図2）Run 2 の電顕写真（2,500 倍）



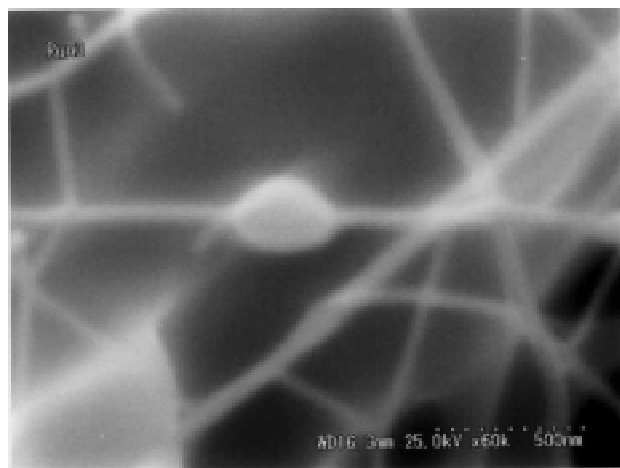
（図3）Run 2 の電顕写真(20,000 倍)

Run 3：H-Ser（1％） / PVA（5％）

→ 繊維形成確認。



（図4）Run 3 の電顕写真（7,000 倍）



（図5）Run 3 の電顕写真（60,000 倍）

Run 4：L-Ser（5％）

→ 繊維形成確認できず。

Run 5：H-Ser（1％）

→ 繊維形成確認できず。

.....

PVA 単独、若しくは PVA/セリシン併用の Run 1 ~ Run 3 で繊維形成を確認したのに対して、セリシン単独の Run 4 ~ Run 5 では繊維形成が確認されなかった。

主要因としては、PVA には繊維形成能があり、セリシンには無いためであると思われるが、PVA を用いない Run で、セリシンの溶解状態が不安定であった可能性もある。

また、Run 2 に対して Run3 の不織布構造に、大きなダマが見られる原因も、高分子量セリシンの方が溶解が難しく、十分均質になっていなかった事も考えられる。

4．まとめ

本検討で、従来繊維化が不可能であったセリシンを、PVA と併用ながらナノファイバー不織布化させることに成功した。

謝辞

この研究を実施するにあたり、ご指導いただいた、滋賀県立大学の山下義裕講師に深謝致します。

文献

・「ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略」(CMC 出版)

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

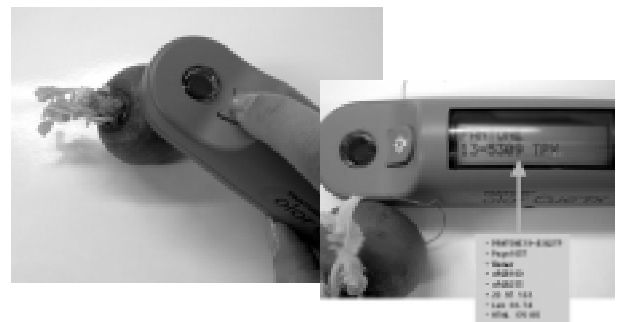
地域産業の製品開発にはどのような可能性があるのか、自分たちにしか出来ない価値を検討し、滋賀県らしさをデザインに効果的に活用するために、「滋賀の色」をテーマに、画像の収集、色の抽出、デザインの作成や提案、人材の育成を行った。

1. はじめに

性能的な差が殆ど見られない成熟市場では製品の差別化は重要な販売戦略となっている。ますます地域格差のない製品開発が進む現状において、県内企業は模倣や受け売りではない自分たちにしか出来ない価値を提案しなければならない。

企業の製品開発にとっては製品そのもののデザインだけでなく、「どのようにデザインを使うか」が重要な課題である。高付加価値化、差別化を図るためには固有性を確立し、らしさを表現するための創造性から形を製品へ導く構想力、製品を提案するための調整力をバランスよくコラボレーション出来る人材の育成が必要となる。

造性やオリジナリティーを損ないやすい反面も持ち合わせており、企業のデザイン担当者が同一の測色物で利用した場合、デザインが類似する傾向があった。



< 携帯簡易測色器 PANTONEカラーキュー-TXによる測色 >

これらの情報からデザイン画を作成、展示した。

2. 内容

2. 1 デザイン創作の為の研究、支援

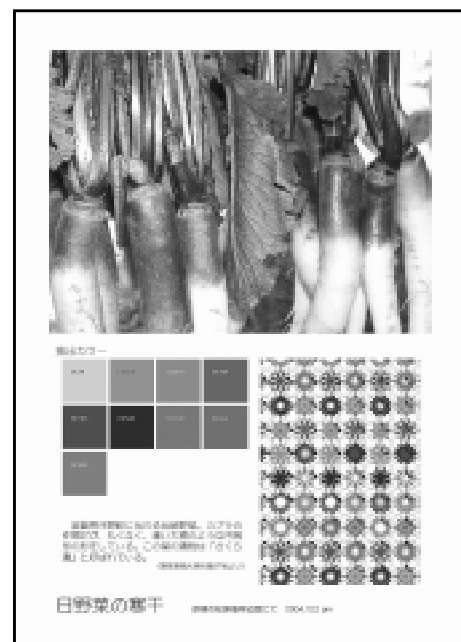
1) 「滋賀の色」をテーマにしたデザインの活用

滋賀県の企業にしかできないモノづくりを支援するため、県をイメージさせる画像を撮影。画像からキーワードとなる「色」イメージを抽出。これらの「色」イメージを製品開発や様々なデザインに活用し、県の特徴を付加価値として利用する事を提案した。

今年度は目視による色の抽出だけでなく、携帯簡易測色器を導入し、測色の効率を上げ、野外へ携帯し、葦の生育場所で直接測色する等の方法を取った。

この機器の利点は、十分な専門知識や経験がなくても色の抽出が簡易に行える事にある。

しかし、誰でも同じ測色結果が得られる事は創



< 「滋賀の色」展示用パネルB 1～日野菜の寒干～ >

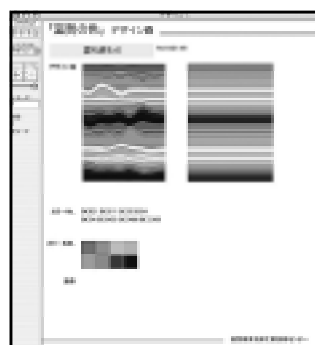
「滋賀の色」を利用したデザインの作成は企業のデザイン担当者にも指導支援した。

また、2年間にわたり収集した滋賀をイメージする画像やデザインは活用しやすい情報にしておくために、データベース化している。



<「滋賀の色」データベース Mac版FileMaker Pro7>

特徴の一つとして、画像から連想する「言葉」のフィールドを作成し、画像番号や具体的なキーワードがなくても検索出来るようにした。このことにより、デザイン作成前のアイデア発想の段階やヒントを探している段階で検索がおこなえるようにした。その他、季節（初春～晩冬の8分類）、場所（びわ湖、山、空、川等）、抽出した色ナンバー（現在はDICナンバーで分類）でも検索がおこなえ、絞り込み検索を可能にした。その他、



画像を元に作成したデザイン画のデータベースともリンクさせデザイン作成の参考となるようにした。

<デザイン画データベース>

2.2 情報収集

タウンウォッチングでの情報や、海外の生地サンプル帳等のデザイン関連書籍はデザイン検討室で自由に利用できるよう整備し、企業担当者やデザイン担当者の勉強会等に利用した。

2.3 人材育成、デザイン支援

各企業のデザイン担当者の個性や創造性、各々

の人材らしさを育成、活用する事もオリジナリティの創出、滋賀県らしさの表現に繋がると考えられる。



<「滋賀の色」検討、作成の様子>

今年度はおもに「滋賀の色」を利用し、画像収集からデザイン作成（デザイン関連機器の活用指導）成果発表の支援をおこなった。

現在製品化を進めている企業もあり、今後「滋賀の色」ブランド（商標登録）やブランドイメージの確立が必要と考えられる。

3. まとめ

デザインは直接的であり、わかりやすく、製品の様々な要素を効果的に表現することが出来る。したがってデザインの活用は競争力の強化や付加価値化、差別化を具体化できる要素となりやすい。

特に近年は製品の外形だけでなく、製品イメージ、企業イメージ、店舗、ホームページ、パンフレット等も含む一環した戦略的な取り組みがデザインに求められている。これは、厳しい経済状況が続き、技術力においての差別化が容易でない状況の中、一層の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産業に取っては重要な課題となっていると考えられる。

これからの地域産業は再度自分たちの固有性を見極める必要がある。固有性を活かすことが自分たちにしか出来ないモノ作りとなり、付加価値、差別化となり、いずれは国際的なマーケットで通用するブランドの確立に繋がると考える。

びわ湖の外来魚による脱臭剤の開発 (共同研究)

機械電子・金属材料担当	阿部弘幸
(有) 紙炭	寺田澄雄
(有) 紙炭	森田富雄
(有) 紙炭	大久保利男
(株) 鈴木松風堂	鈴木 裕

滋賀県では平成15年4月より「滋賀県琵琶湖のレジャー利用適正化に関する条例」が施行され、その中でブルーギルやブラックバスのリリース禁止が謳われている。これにより、県内では外来魚の食品化・飼料化・肥料化が試みられている。当所では、上記2社と共に共同研究を行い、外来魚を炭化し脱臭剤を開発・商品化したところ多くのメディアに取り上げられた。

1. はじめに

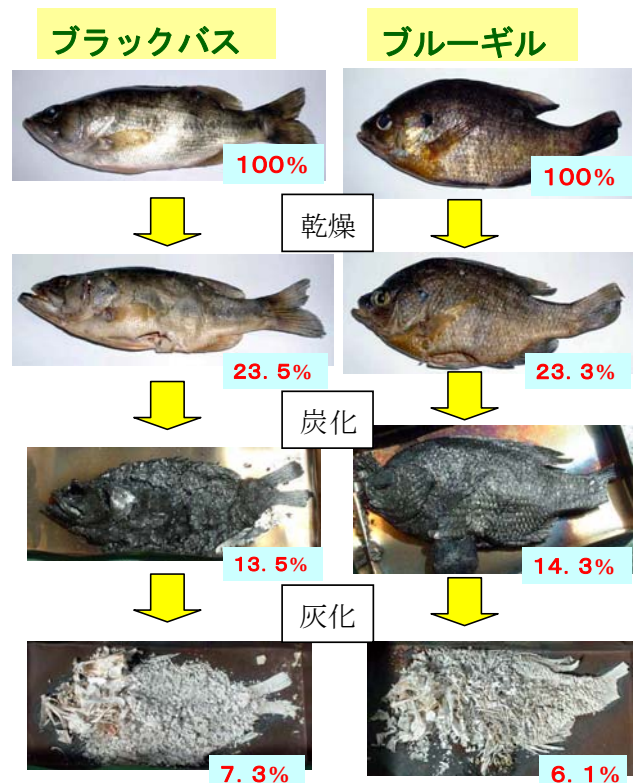
滋賀県では平成15年4月より「滋賀県琵琶湖のレジャー利用適正化に関する条例」が施行され、その中でブルーギルやブラックバスのリリース禁止が謳われており、これにより、県内では外来魚の食品化・飼料化・肥料化が試みられ



ている。現在、琵琶湖の外来魚の捕獲量は年間400～500トンで、漁獲者（漁業組合員）には漁獲網補修のため若干の助成が出ており、捕獲された外来魚の殆どは年間契約で、飼料や肥料として処分されている。当所では、この点に注目して、外来魚の別途有効利用を検討し、
(有) 紙炭、(株) 鈴木松風堂と共に、外来魚の炭化処理による脱臭剤の開発・商品化に取り組んだ。

2. 外来魚の炭化特性（工程変化）

外来魚は下記に示すように、約80%弱の水分を含んでおり、乾燥後は約23%の重量になる。これを炭化すると13～14%の炭となり、更に灰化すると6～7%の灰分となる。

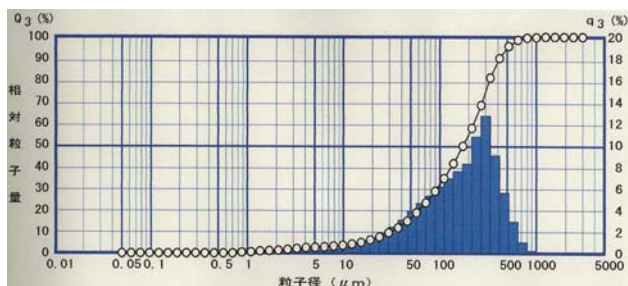


加工上は、生の外来魚を予備乾燥し、これを炭化（蒸し焼き）にするが、木炭などとは違い魚油がにじみ出すため、多少の工夫が必要であった。尚、炭化処理については、(有) 紙炭が担当した。

3. 外来魚炭化物の特性

(1) 粒径分布

外来魚炭化物を家庭用電動ミルで破碎し、その粒度分布をレーザ回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100) で測定した。



その結果、平均粒径は $130\text{ }\mu\text{m}$ 、メディアン径 $174\text{ }\mu\text{m}$ 、モード径 $298\text{ }\mu\text{m}$ であった。

(2) 電子顕微鏡による外観

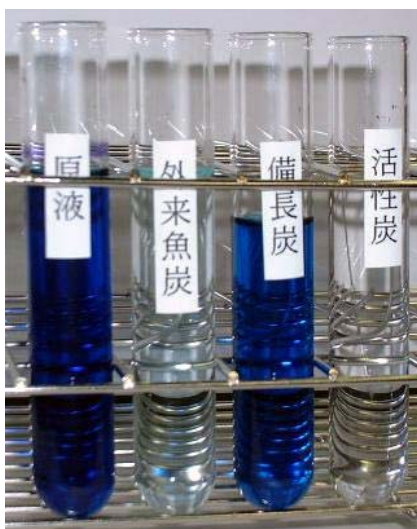
電子顕微鏡で 100 倍観察した。



(3) 吸着性能

市販の粒状活性炭、粉状にした外来魚炭及び

備長炭を、メチレンブルー溶液の脱色効果により、その吸着性能を比較した。メチレンブルーの吸着性能において、外来魚炭は、備長炭よりも遙かに優れ、市販の粒状活性炭に近い性能を示した。



4. 商品化および公表

パッケージデ

ザインについては、

(株) 鈴木松風堂が担当し、右記のような2種類のパッケージングを行った。

平成16年6月に資料提供(公表)を行ったところ、多数のメディアに取り上げられ話題となった。



5. まとめ

開発した商品の特徴は下記の通りである。

(1) メチレンブルーの吸着試験の結果、その吸着能力は市販の粒状活性炭に近く、備長炭よりは遙かに優れてた。

(2) 脱臭剤1箱で、2匹のブルーギルを駆除した事になる。

(3) 工業振興を図り、同時にびわ湖在来種の保存などびわ湖条例を推進する取り組みであった。

(4) 使用後はプランタなどの土に戻す事が出来る。

(5) 環境啓発商品やノベルティー(広告宣伝)商品としても注目された。

緊急用飲料水製造装置の開発 (共同研究)

機械電子・金属材料担当 阿部弘幸
(株) 清水合金製作所 廣田源昭
〃 田中 聡

災害緊急時や管路事故において飲料水を必要とする場合、小回りがきき、現場にて河川・池・水泳プール等の水を飲料水として供給出来るシステムを開発した。当機は平成16年10月に発生した新潟中越地震でも現場で活躍し、多くのメディアに取り上げられた。

1. はじめに

近年、東海や南海地方の地震等の発生が懸念されるなかで、災害緊急時において飲料水を必要とする場合や、台風等による風水害や管路事故等により給水活動が必要になる場合には、これらを供給確保する対策が急務となっている。平成7年に発生した阪神淡路大震災では、飲料水等の生活用水の確保は大変重要な問題であったが、大型のタンクローリー車では現場に向かえないなどの課題もあった。本研究開発では、当所と(株)清水合金製作所が共同研究を行い、そのような点も十分考慮し、現場において河川・池・水泳プール等の水をそのまま原水として利用し飲料水を供給出来るシステムを開発した。

2. 装置の特徴

当機は活性炭濾過と精密濾過膜（フッ化ビニリデン性）を組み合わせた装置で、処理能力は最大25m³であり、下表の仕様のとおりである。

処理水量	15m ³ /日 (最大25m ³ /日)
処理工程	原水→プレフィルター→活性炭濾過 →膜濾過→消毒→飲料水
膜モジュール	公称孔径0.1μm 材質PVDF
外形寸法	幅1.8m×奥行1.2m×高さ1.3m
装置電源	AC100V

①あらゆる原水に対応

河川・池・プールなどの原水に対応

②軽量・コンパクト

軽トラックで現場に搬送可能

③簡単な運転操作

バルブ切換とボタンのみの操作で運転可能

④汎用的な電源で対応可能

家庭用コンセントや小型発電機で対応可能

⑤耐久性の高い膜モジュールを使用

ポリフッ化ビニリデン製の孔径0.1μmのMF膜（精密濾過膜）を使用



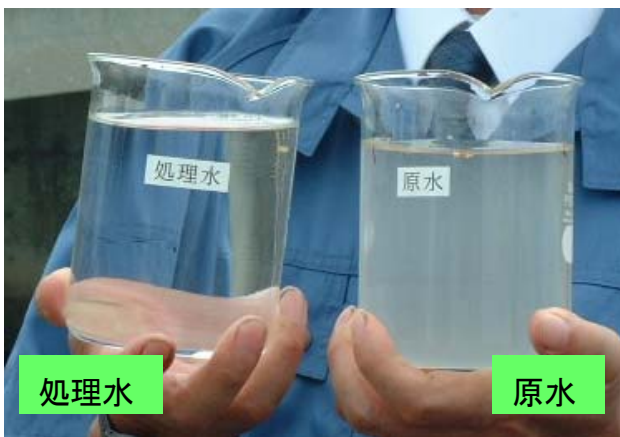
3. 現場実証試験

プールと琵琶湖沿岸にて実証実験を実施し、装置の処理性能を確認するために水質分析を行った結果、水道法による水道水の水質基準をはるかにクリアーする良質の飲料水に処理されることが確認できた。従って、災害緊急時の飲料水を確保できる十分な装置といえる。



県内河川での現場実験

項目	単位	基準値	プールの水		琵琶湖水(濁水時)	
			原水	処理水	原水	処理水
濁度	度	2以下	2.4	0.1以下	10	0.1以下
色度	度	5以下	0.5以下	0.5以下	2.9	0.5以下
TOC	mg/l	5以下	4.4	0.5以下	6.7	0.5以下
臭気	—	異常無い事	異常無	異常無	生臭い	異常無
大腸菌	—	不検出	不検出	不検出	検出	不検出
水温	—	—	25.0	25.5	22.0	24.0



河川水の処理状況

4. 新潟県中越地震救援活動結果

平成16年10月23日に発生した新潟県中越地震では、同機が現場の給水活動（長岡市浦瀬小学校内、10月25日～11月3日）に参加した。



中越地震被災地での給水活動

現地活動から、ライフラインが寸断された場合、飲料水はもとより、洗濯・食器洗い・風呂などの生活用水に多量の水が必要になることがわかり、水源の確保や同機の事前配備も十分検討に値する事が分かった。

尚、同機は平成16年7月に公表（資料提供）したものであり、地震救援活動と相伴い、多くのマスメディアに取り上げられた。

キャビテーションを利用した余剰汚泥減量化システムの開発 (共同研究)

機械電子・金属材料担当 阿部弘幸

〃 井上栄一

ヤンマー（株）環境プラントエンジニアリング部 二階靖樹

〃 伊勢村浩司

平成13年度より、当所とヤンマー（株）が共同研究開発を行ってきたキャビテーションを利用した余剰汚泥の減量化システムが現場（県内農村下水処理場）での1年間の実証試験を終え、商品化にこぎ着けた。当機により、余剰汚泥の発生を約75%削減する事ができ、従来、焼却や埋め立てを行っていた汚泥処理対策に大きく寄与する事が出来る。ランニングコストも従来の約1/4と経済的で、薬品等も使用しないため環境に優しい取り組みといえる。

1. はじめに

近年、資源循環型社会の実現を目標に、地域の特性に合った有機性廃棄物の適正な処理や利活用方法が求められています。特に農山漁村・食品加工場・外食産業事業所では、畜産系廃棄物、水産系廃棄物、食品系廃棄物、木質系廃棄物、生ごみ、排水処理施設から発生する余剰汚泥など、多種多様の有機性廃棄物があり、それぞれをどの様に処理をするべきかが大きな課題となっている。

なかでも、水質保全・生活環境改善を目的に急速に整備された農業集落排水処理施設や合併浄化槽を有する食品系事業所から発生する余剰汚泥の処理は、焼却場施設や埋め立て施設の受け入れ余力等が背景となり、対策が急がれる課題の一つとなっている。

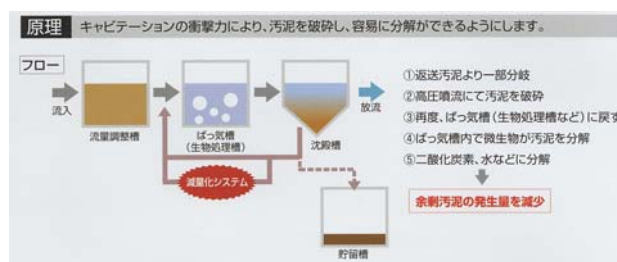
当センターでは従来、バルブの腐食・壊食防止のため、キャビテーションを抑える技術の開発を行ってきたが、逆にキャビテーションの衝撃力を汚泥の減量化で活用するためヤンマー（株）と共同研究を行い実用化に成功した。

2. 汚泥減量の原理

(1) キャビテーション (Cavitation) とは、液体の静圧が局所的にその液温の飽和蒸気圧より低くなり、その液体の一部が蒸気泡を発生した

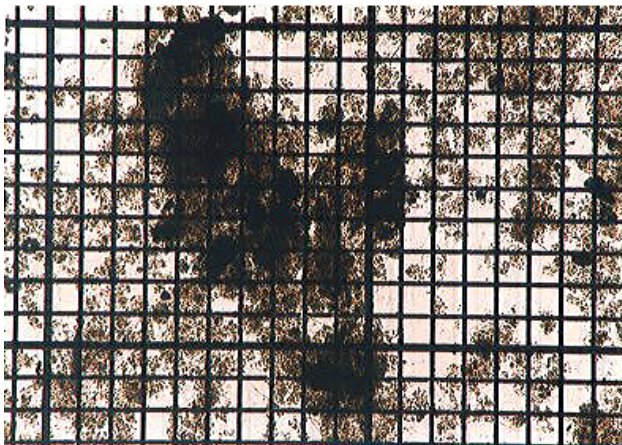
後、圧力回復して蒸気泡が壊滅する現象で、その際瞬間的には数万気圧の衝撃力が発生するとされており、空洞現象とも言われる。一般に当現象は①流体機器の性能低下②接液部の壊食③振動・騒音の発生などの問題を生じる。しかしながら、近年、キャビテーションを有効利用する試みも行われている。

(2) 当所とヤンマー（株）は、このキャビテーションの衝撃力を利用して、有機物が多量に含まれている余剰汚泥を可溶化し、微生物が分解しやすい基質として、再び浄化装置の生物処理槽に返送して微生物分解を促進させる機構を考案した。



3. 汚泥の微細化状況

農村集落排水処理場の汚泥の当機による微細化状態を下記顕微鏡写真に示す。未処理の汚泥には、mm サイズ前後の汚泥懸濁物が凝集しているが、キャビテーション処理を行うと微細化することが分かる。



未処理の汚泥（１目盛＝０．１ｍｍ）

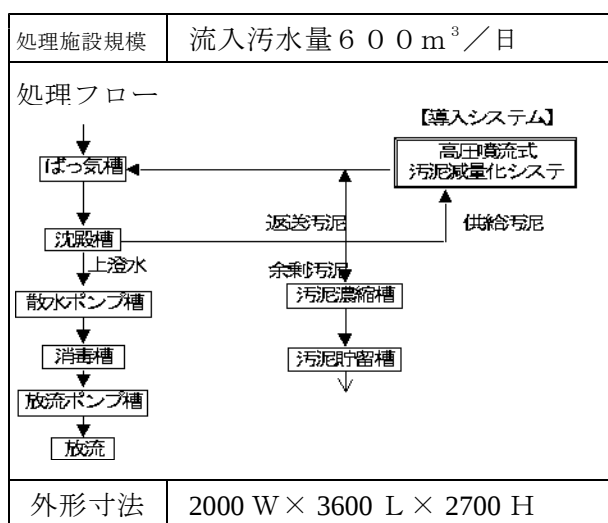
処理後の汚泥（１目盛＝０．１ｍｍ）



４．現場実証試験

同機の性能把握と改良点の確認のため、県内の農村下水処理場（１２００人規模）で約１年間の実証試験を行った。

（１）処理装置仕様



施設設計値（流入）

		設計	試験中
処理人口	人	1300	1200
流入量	m ³	350	250
BOD	mg/l	200	220
COD	mg/l	200	180

当機を導入する事によって、余剰汚泥量は減少するが、その際に最終放流水の水質が悪化するようでは意味がない。そのため、導入前後の放流水の水質測定を行った結果、放流水質が特に悪化する事はなく、余剰汚泥の減量化が図れる事が分かった。

放流水質

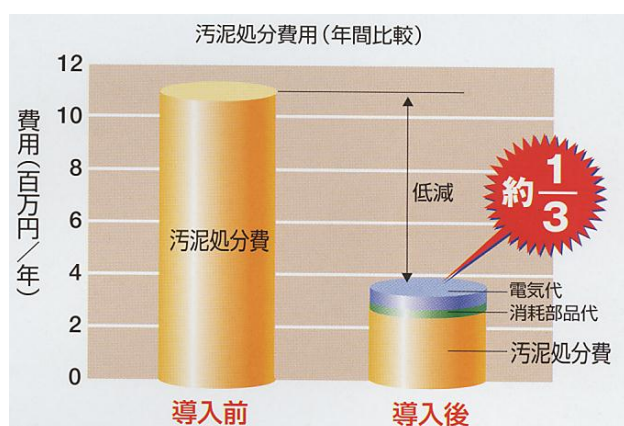
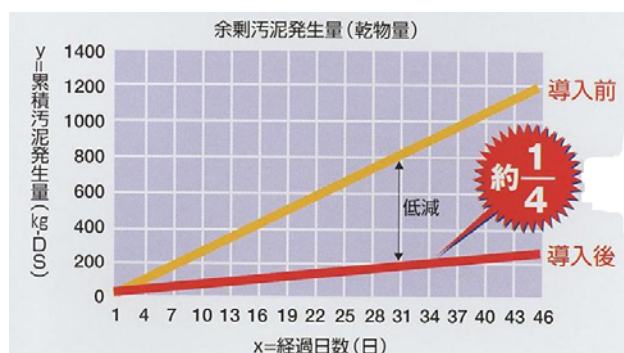
水質項目		放流水質（平均）	
		導入前	導入後
BOD	mg/l	3.3	3.2
COD	mg/l	7.1	7.7
SS	mg/l	5.6	6.1
T-N	mg/l	5.1	3.0
T-P	mg/l	0.3	0.4

５．汚泥削減量とコスト計算

農村下水道施設１２００人規模で、余剰汚泥処分費 15000 円/m³、電気代 12 円/kwh として、汚泥の削減量とコストを試算してみた。

余剰汚泥の発生量は、導入後は約 1/4 に削減出来、ランニングコストについては、電気代・消耗品及び分解しきれない汚泥の処分費用を加味しても、約 1/3 に出来る計算となった。

従って、装置の導入費用も約 5 年程度で回収できることが分かった。



6. まとめ

当装置の特徴を示す。

- (1) 余剰汚泥の発生量を調整し、汚泥発生量を約 75%削減出来るシステムを開発した。
- (2) キャビテーション低減技術から、逆転の発想で生まれた技術。
- (3) 薬品を一切使用しない物理処理であるため、低減された汚泥も農地還元が可能。
- (4) 汚泥は約 $\frac{1}{4}$ に低減出来、ランニングコストも約 $\frac{1}{3}$ にすることが出来る。
- (5) 複雑な装置構造をしていないため運転管理や維持管理が容易。

尚、本研究成果は平成 17 年 3 月に資料提供(公表)し、多くのマスコミに取り上げられた。

文献

- (1) 「用水と廃水」 Vol.47 No.2、2005 年 2 月号、産業

用水調査会

- (2) 「環境浄化技術」 Vol.3 No.5、2004 年 5 月号、日本工業出版
- (3) 「漁村水環境」第 24 号、平成 16 年 8 月、漁村水環境研究会
- (4) 「汚泥減量化システム」パンフレット、ヤンマー(株)

伝統的な柿渋加工での機能性確認と使用効果に関する研究 (共同研究)

滋賀県東北部工業技術センター 谷村 泰宏

〃

小谷 麻理

株式会社おおまえ

大前 清司

安心して使用できる天然素材である柿渋を用いた繊維素材への加工で、新分野商品として開発していくために、「抗菌性」等の機能について効果測定を行った。その結果優れた効果が確認された。

1. はじめに

ストレスがたまった今日の社会で、「ゆっくり、落ち着いた生活」いわゆるスローライフが、癒し・健康などのキーワードとともに注目されている。人工的で機能を追求した製品がもてはやされている一方、天然で安心して使用できる製品も要望されている。

繊維製品の抗菌性付与の加工剤は亜鉛やジンクピリチオンなどが一般的であるが、加工剤としてのそれらの効果は優れているが、その一方安全性が問題視されている。

このようなことから、今回使用する天然加工剤の柿渋は、従来から抗菌性や防虫性などの効果があると言われているもので、この柿渋について検討を行う。柿渋で加工した繊維素材を健康福祉分野とりわけ寝装品をターゲットとして取り組んでいく。アレルギーや皮膚障害のある人、肌が敏感な人、寝たきりの要介護者などが安心して使用できる天然素材による柿渋を用いた加工によって新分野商品を開発していく。

そのためには、柿渋の抗菌性や防ダニ性などを科学的に調査するとともに、寝装品としての基本性能を満たしているかを試験分析する。繊維製品の抗菌性などの生物学的試験、基本性能の測定等（水分の吸放湿性や通気性、加工による風合い変化）を行った。

2. 実験

2.1 試料

開発商品は寝装製品で、一般的には使用素材として綿、絹、麻、ポリエステル等が使用されている。しかし今回の調査では、その中でも最も一般的な素材である綿素材の生地を選定し、その中でも柿渋での加工により織り目が詰まることから、少し目の粗い綿オックスフォード生地を選択し用いた。



オックスフォード生地(写真1)

2.2 加工

柿渋での加工は、基本的には加工によりパリッとした硬い感じになり、通気性や吸放湿性に変化が起こると予測される。このため、寝装品に最適な風合いおよび基本性能とのかねあいからと、他の柔軟剤等の合成薬品を使うことを避けるため、柿渋濃度を加減することにより風合いの調整を行った。

今回は液濃度、原液、50%、25%の柿渋溶液での加工を行った。



100%天然加工剤液(写真2)



絞り機(マングロー) (写真3)



加工上がり生地(写真4)

2.3 試験方法

今回の課題である、「抗菌性」とアレルギーに関係する「防ダニ性」については、実際にこの効果があることを実証するために原液加工布と、さらに、柿渋溶液の濃度を变化させたときにその効果が維持されているかを見極めるために、50%および25%加工布の3点を測定試料とし試験を行った。(未加工品を基準対照試料とする)

また、寝装品としての基本性能および風合いと、加工との関係を把握するため、通気性、水分、風合い(曲げ、引っ張り、剪断、圧縮、表面、保温性、厚さ、重さ)について、加工した3種類と未加工品について試験を実施した。

抗菌性試験

試験方法：JIS L 1902 定量試験(菌液吸着法)による。(日本紡績検査協会実施)

生菌数の測定法：混釈平板培養法

試験菌株：黄色ブドウ球菌

Staphylococcus aureus ATCC 6538P

防ダニ効果試験

試験方法：忌避効果判定試験(進入阻止法)

供試ダニ：ヤケヒョウヒダニ

直径45mm×高さ15mmのガラスシャーレを、直径90mm×高さ20mmのガラスシャーレの中央部に設置する。

直径45mmのシャーレと直径90mmのシャーレの間によく繁殖したダニ培地を生存ダニ数として約10,000個体投入する。

中央部の直径45mmのシャーレには、底面と密着するようにくりぬいた処理試料を敷き込み、中央部に誘因物質として粉末飼料を0.05g置く。

同様の操作を対照(未処理)試料についても行う。

このようにセットしたシャーレを、粘着シートごと食品保存用プラスチック製密閉容器に入れ、飽和食塩水を用いて湿度 $75 \pm 5\%$ に保ち、温度 25 ± 2 の恒温器内で保存する。

24時間後、各試料およびシャーレ内面のダニを水洗法、誘因物質とした粉末飼料中のダニを飽和食塩水遊泳法で観察し、生存ダニ数を計算した。

風合い試験

・引っ張り試験

計測器：KES-FB1引っ張りせん断試験機

・せん断試験

計測器：KES-FB1引っ張りせん断試験機

・曲げ試験

計測器：KES-FB2純曲げ試験機

・表面試験

計測器：KES-FB4表面試験機

・圧縮試験

計測器：KES-G5ハンディ圧縮試験機

・保温性試験

計測器：KESサーモラボ 2 型試験機

通気度試験

JIS L1096 8.27.1により測定

計測器：フラジール型試験機通気度試験器
(大栄科学精機製作所社製)

水分率試験

JIS L1096 8.9に準拠し測定を行った。

計測器：環境試験器 PR-3KP (タバイエスペック社製)

厚さ試験

JIS L1096 8.5により測定

重さ試験

JIS L1096 8.4.2により測定

2.4 計測結果

抗菌性については、どの濃度においても非常に高い静菌効果 ($\log B - \log C > 2.2$) が認められている。また、同様に殺菌効果もうかがえる。

しかし、残念ながら防ダニ効果をうたえるような結果は、得られなかった。

防ダニ効果をうたうには、忌避率が 70%程度の数値が必要である。

抗菌性結果 (表 1)

		菌数 logC	殺菌 活性値	静菌 活性値
加工 剤 濃 度	100 %	1.3	2.9	5.6
	50 %	1.3	2.9	5.6
	25 %	1.3	2.9	5.6
植菌数：A ($A = 1.6 \times 10^4$ $\log A = 4.2$) 無加工布菌数：B ($B = 8.8 \times 10^6$ $\log B = 6.9$) 加工布菌数：C 殺菌活性値 = $\log A - \log C$ 静菌活性値 = $\log B - \log C$ ($\log B - \log A = 2.7 > 1.5 \cdots$ 試験は有効)				

防ダニ性結果 (表 2)

		忌避率
加工 剤 濃 度	100 %	38.5 %
	50 %	0 %
	25 %	0 %

項目		単位	加工剤濃度				備考
			未処理	25%	50%	100%	
引 っ 張 り	LT	-	0.736	0.816	0.988	1.012	KES-FB1 引張りせん断試験機
	WT	gf・cm/cm ²	5.59	9.75	11.04	8.99	
	RT	%	48.98	38.29	39.50	45.28	
	EMT	%	3.06	4.77	4.57	3.55	
せ ん 断	G	gf/cm・deg	2.60	4.43	3.89	4.09	KES-FB1 引張りせん断試験機
	2HG	gf/cm	4.80	6.21	4.23	4.34	
	2HG5	gf/cm	12.98	16.95	18.27	21.58	
曲 げ	B	gf・cm ² /cm	0.1400	0.3441	0.6766	1.1314	KES-FB2 純曲げ試験機
	2HB	gf・cm/cm	0.1213	0.2565	0.3614	0.8008	
表 面	MIU	-	0.209	0.218	0.200	0.206	KES-FB4 表面試験機
	MMD	-	0.0349	0.0361	0.0348	0.0386	
	SMD	μm	9.695	8.211	7.791	7.636	
圧 縮	LC	-	0.269	0.311	0.329	0.342	KES-G5 ハンディ圧縮試験機
	WC	gf・cm/cm ²	0.165	0.292	0.341	0.341	
	RC	%	34.42	36.56	45.50	50.22	
	TO	mm	0.654	0.871	0.941	0.907	
	TM	mm	0.406	0.495	0.524	0.506	
保温性		J/cm ² ・sec	-1.252	-1.077	-1.100	-0.985	KES サーマホ'2 型
通気性		cm ³ /cm ² ・s	14.05	12.64	16.95	22.00	JIS L-1096 8.27.1
水 分 率	20 40%	%	4.8	3.5	3.7	5.2	JIS L-1096 8.9準拠
	20 90%	%	9.2	8.0	8.2	10.0	
	保水率	%	4.4	4.5	4.5	4.8	
厚さ		mm	0.38	0.45	0.47	0.47	JIS L-1096 8.5
重さ		mg/cm ²	18.51	20.21	20.71	21.27	JIS L-1096 8.4.2

基本特性結果（表3）

3. 評価・解析

「抗菌性」「防ダニ性」「風合い」等の結果について検討を行った。

まず日本紡績検査協会に依頼した「抗菌性」と「防ダニ性」について検討を行った。

「抗菌性」は予想以上に満足な試験結果が得られた。低濃度の25%溶液加工において100%溶液加工と同じ「抗菌性」が認められ、また同様に「制菌制」効果もうかがえた。25%濃度以下の加工で「抗菌性」「殺菌性」効果がどの程

度発揮できるか、加工剤やコストの面からもちかなり興味ぶかい結果である。

次に「防ダニ性」についてであるが、この項目に関しては良い結果が得られなかった。

100%溶液による加工については、わずかに可能性が有る程度で、50%、25%溶液による加工においては全く効果がなく、現在使用している天然加工剤では効果が得られないと判断した。

風合い試験についてであるが、この測定からは

直接寝具生地としての風合いを判断することは出来ないため、一般的な基本特性を示す式を用いて、測定結果をわかりやすい数値に変換し（表４）評価を行った。

風合いの変換結果から、B/W、2HB/W等の硬さを示す数値について見てみると、加工により予想通り硬い風合いになり、濃度によって低濃度側では柔らかく高濃度になるほど硬くなる。また、肌触りも濃度によって、低濃度側では滑らかで高濃度になるほどざらつき感がある。本来寝具は肌に触れやすいものであるため、WC/W、W/T、MMD/SMDが示す数値は柔らかい滑らかなものがよいと考えられるが、それは、冬

場のように、寝具が体にフィットし温もりを逃がさないことが必要な季節には適していると考ええる。しかし、夏場のように汗をかきべとつき感を抑えたい季節には、逆に糊の利いたようなシャリ感のあるサラッとした風合いのものがよいと考える。このことから、夏用寝具、冬用寝具それぞれの基本特性数値をみてみると、それぞれは、夏用寝具ではB/Wは大、2HB/Bは小、2HG/G小、MMD/SMDが大であることが必要である。逆に冬用寝具については、B/Wは小、2HB/Bは大、2HG/Gは大、MMD/SMDは小であることが必要である。

	未処理	25%	50%	100%	意味	大	小
B/W	0.0076	0.0170	0.0327	0.0532	垂れ下がりにくさ	良い	悪い
2HB/W	0.0066	0.0127	0.0175	0.0376	〃 形態保持	不確定	
2HB/B	0.8664	0.7454	0.5341	0.7078	型くずれ・シワ	しやすい	しない
2HG/G	1.8462	1.4018	1.0874	1.0611	〃	〃	〃
MMD/SMD	0.0036	0.0044	0.0045	0.0051	肌触り	ざらつく	滑らか
WC/W	0.0089	0.0144	0.0165	0.0160	充実度	柔らかい	
W/T	28.3025	23.2031	22.0084	23.4508	ふんわり感	柔らかい	
3√B/W	0.2949	0.3612	0.4251	0.4802	自重垂れ下がり		曲がりやすい
√2HB/W	0.0810	0.1127	0.1321	0.1940	ドレープ形状		決まる

基本特性変換値（表４）

保温性については、冬場は保温性の高い100%加工がよく、夏場は保温性の低い未処理や低濃度溶液加工が良い。保温性は、素材の熱伝導率に大きく関係していることから、綿素材に比べ、柿渋の熱伝導率が低い断熱材として作用しているものと考えられる。

次に通気性についてであるが、冬場は保温性をよくするため通気性が小さいものが適し、夏には保温性を悪くする通気性の良いものが適し

ていると考える。

当初の予想では未処理が一番通気性が良く、濃度が上がるにつれて天然加工剤の被膜で通気性が悪くなると考えていた。しかし確かに25%濃度の加工生地は未処理に比べ通気量が少なくなったが、50%、100%加工については未処理より良い値を示している。これは、柿渋が布組織自体を覆うのではなく、糸を構成している繊維同士の隙間を埋めるため濃度が高いほど糸自体は凹凸の

少ないつるつとした形状になり、通気性が良くなるためと考える。

水分率はどの生地も湿度 40 %時の低湿度のときと、湿度 90 %時の高湿度時の水分率の差（保水率%）は 100%加工が少し高い数値ではあるが他はほとんど同じである。しかし、単位面積あたりの重量が、加工剤濃度が増えるに従い重くなっているため、保水量が大きくなってくる。そのため夏場の汗を多くかく季節には保水力のある良い素材であると評価する。

4．まとめ

以上の結果を総合すると、濃度の高い加工生地は、夏の汗をかきやすい時期の布団に利用しや

すい傾向がえられた。ただし、この加工はシャリ感があるので、どのレベルまでが快適と感じられるかは、官能評価試験を実施し、適正濃度を決定していく必要がある。

5．今後の課題

今回の目的であった「抗菌性」と「防ダニ性」のうち、「抗菌性」については満足な試験結果が得られたが、「防ダニ性」については効果を上げるための対策が必要である。

化学薬品はさけたく、現在防ダニ性があるといわれている天然薬剤を候補に、この加工剤との調和をはかっていきたい。

可視光対応型酸化チタンの 織物への固定化方法の開発に関する研究（共同研究）

繊維・有機環境材料担当 石坂 恵
能登川支所 谷村 泰宏
江東製織株式会社 小林 徳夫

本研究は、室内の空気浄化用の織物（カーテン）の開発を目的としており、染色加工により酸化チタンの織物への固定化を図り、商品化に必要な技術を開発することを目指した。酸化チタンの織物への付与条件の検討、アセトアルデヒドガスを用いたガス分解実験、耐洗濯性試験、耐劣化性試験の結果、脱臭効果、耐洗濯性があり、劣化が少なく、製品化が可能な条件を得ることができた。

1．はじめに

光触媒は、光エネルギーを受けることにより強い酸化還元力を有し、表面に接した有機物を分解することが可能な物質である。現在、代表的な光触媒である酸化チタンの抗菌機能や脱臭機能を利用して、健康、環境浄化といった分野への応用展開が進められている。

酸化チタンのプリント生地への加工技術は、昨年度までに当該企業と共同で特許出願しており、技術シーズはほぼ確立されていた。しかし、実用化のためには洗濯堅牢度やコスト面、加工条件などについて課題が残っていた。そこで、室内の空気浄化用の織物（カーテン）の製品化に向けた取り組みとして、洗濯堅牢度に強い酸化チタン加工布の開発を行うことを目的とした。

2．実験

2．1 酸化チタン付与条件の検討

酸化チタンは、室内の蛍光灯の光でも反応できるよう、570nm まで応答する可視光対応型を用いた。

布への固定方法は、連続捺染機を用い、2層構造による加工方法をとっている。第1層樹脂層の塗布 第2層チタン入り糊の塗布 乾燥工程（発泡剤 低温：気泡発生、高温：気泡破壊）この加工により、酸化チタンの露出が可能となり、

また、デザイン性も付与され、酸化チタンにより染料が分解されにくく、基布の損傷も少ないという特徴を得ることができている。

この付与方法を用いて、酸化チタンの配合方法や熱処理の加工条件等の検討を行った。

2．2 アセトアルデヒドガスの分解実験

消臭性能の評価として、アセトアルデヒドガスの分解実験を行った。5 Lのテドラーバックの中に、3 Lのアセトアルデヒドガスと 10 cm角の試験片を入れ、上部に設置したブラックライト (20W × 2本)で、1mW/cm²の光強度で照射し、20時間後のガス濃度を測定した。測定には、ガス検知管を用いた。

2．3 耐洗濯性能試験

洗濯方法は、ネットを使用し、JIS L 0217 103（電気洗濯機）に従い、2回までの洗濯を行った。

2．4 耐劣化性試験

劣化促進には、キセノンウェザーメータを用いた。劣化条件は、ブラックパネル温度 63℃、相対湿度 50 %、放射照度 550W/m²（全波長）とした。耐劣化性の評価は、50kN 万能抗張力試験機を用いて引張試験を行い（JIS L 1096 8.12.1 A法）強伸度を求めた。

3. 結果および考察

3.1 酸化チタン付与条件の検討

酸化チタンの付与条件を検討した結果、樹脂と酸化チタンからなる1層タイプでは、酸化チタンが樹脂に覆われてしまい、ガス分解性能はほとんどなかった。樹脂層と光触媒層の2層タイプにすることにより、分解率を上げることができた。

また、熱処理の加工方法を比較したところ、乾燥のみでは分解率27%、125 3分でベーキングした場合は43%、150 1分で熱プレスした場合には100%の分解率となった。電子顕微鏡による観察では、熱プレスすることにより、溶けずに球状のまま残っている樹脂がなくなっていることから、酸化チタンの固定が期待できると思われる。

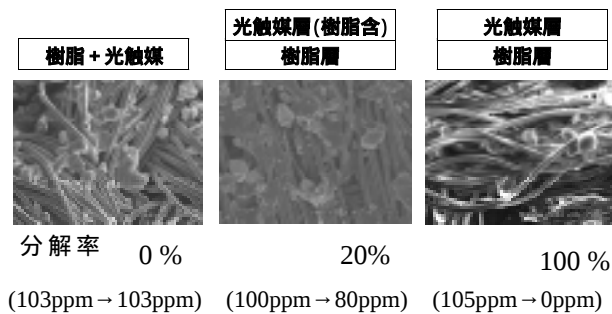


図1 付与条件(1層、2層タイプ)の比較

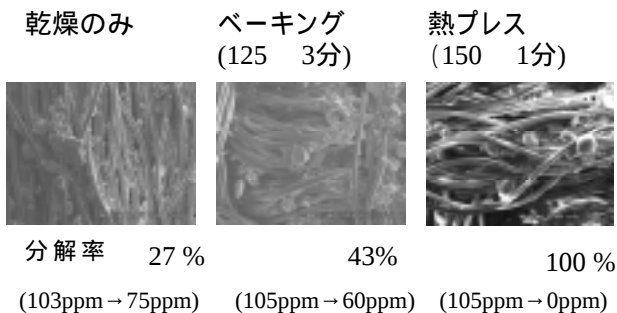


図2 付与条件(熱処理)の比較

3.2 耐洗濯性能

アセトアルデヒド分解性能が良好であった試料について、耐洗濯性能を調べた。図3に結果を示す。初期濃度は、未洗濯、洗濯1回では32ppm、洗濯2回では31ppmであり、20時間後の濃度は未洗濯、洗濯1回ともに22ppm、洗濯2回では25ppmであった。分解率は、未洗濯、洗濯1回ともに31.3%、洗濯2回では19.4%となった。洗濯による分解率の低下は少なく、2回の洗濯をし

ても、ある程度の効果は得られた。カーテン等のそれほど洗濯頻度の多くない用途であれば、効果が持続できると思われる。

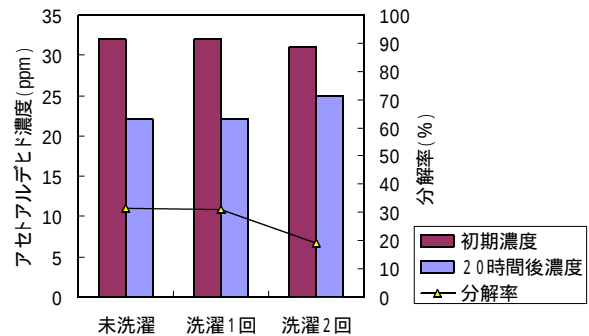


図3 耐洗濯性能

3.3 耐劣化性能

図4に強度測定の結果を示す。酸化チタン付与布の最大荷重値は、ブランクの布とほぼ同じであり、酸化チタン付与の影響はみられなかった。

この結果から、強度についてはほとんど問題ないと思われる。また、伸度については加工布の方がやや劣る程度であった。

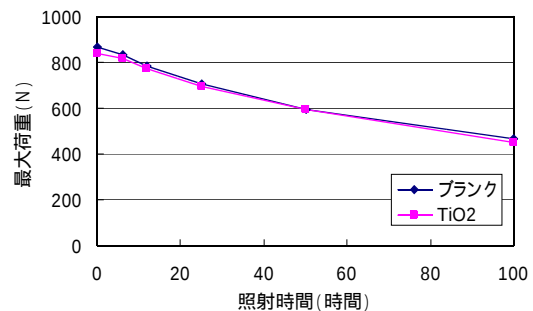


図4 耐劣化性能

4. まとめ

酸化チタン付与布について、アセトアルデヒドガス分解測定による性能評価試験と商品化に必要な性能として耐洗濯性、耐劣化性の試験を行った。その結果、消臭性があり、洗濯堅牢度が高く、強度劣化の少ない試作布を開発することができた。

5. 今後の課題

当該企業において生産販売予定であり、加工ロットごとの性能試験を行い、効果を確認する課題がある。

スパンボンド不織布のタフネス向上に関する研究 (共同研究)

滋賀県東北部工業技術センター 宮川 栄一
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 辻 英幸
小林 喜典

製造工程から発生する不織布耳を再度不織布として有効利用するため、生産ラインを使って EPR を添加した製造実験を行い、力学的物性（タフネス）の向上を図った。

1．原料

バージンペレットを用いた製造時にできる捨て耳、切り替え時にできる捨てロール等を再溶解しペレット状にしたものを原料として用いた。

ていない。理由としては生産の合間に試験を行っているため確認する時間が取れなかったためと再溶解を外注加工所で行ったため溶解条件が不明であることによる。

2．DSC 分析

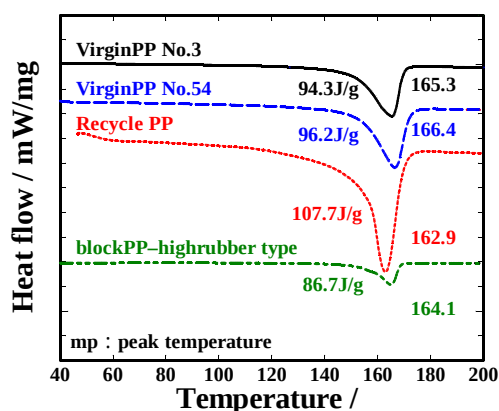


図1．試料のDSC 曲線

Virgin-PP の融点および融解熱は、ほぼ同じ値を示したが、不織布リサイクル PP は、Virgin-PP に比べ融点が若干低く、融解熱が大きかった。これは、再溶解した際のリペレット熱処理（冷却）速度が遅いことが影響していると考えられる。

2．再生PPでの不織布製造

再生 PP100%で不織布の製造試験を行ったところ、紡糸状態が安定せずシート化が困難であった。再生 PP ペレットになるまでの熱履歴の影響で劣化が進んでしまったためか、または溶解紡糸温度条件の不一致によるものが正確な判断はでき

3．EPRの添加の効果確認

当初は再生 PP100 %で製造したシートと EPR 添加率を 3 ~ 10 %間で変化させたものとで比較を行う予定であったが、前述のように防止状態が安定しなかったため EPR の添加による紡糸状態への変化の有無を確認した。

添加結果は紡糸状態に変化は見られず、次いで添加率を増やして効果を確認しようと試みたが、安定する様子はなかった。一般的に添加剤を用いると温度条件を変える必要が生じる場合が多い。従って再生 PP のみで安定した紡糸条件を見出し、その後に EPR の添加を行って温度条件等を最適なものにして評価を行うべきである。

強度のばらつきは紡糸状態の悪化のためであるが、タテヨコ両方向に伸度の上昇傾向が確認されることから、EPR が接着剂的な役割を担っていることが予想される。

4．今後の方針

再生 PP のみでの安定紡糸条件を見出すことを最優先とし、その後 EPR を添加する。

文献

1)特許第 3368339 号「改質イタチ繊維のリップレシ」

樹脂劣化検知ラベルに関する研究 (共同研究)

滋賀県東北部工業技術センター 宮川 栄一
恵和株式会社滋賀工場 宮本清荘・宮本正昭

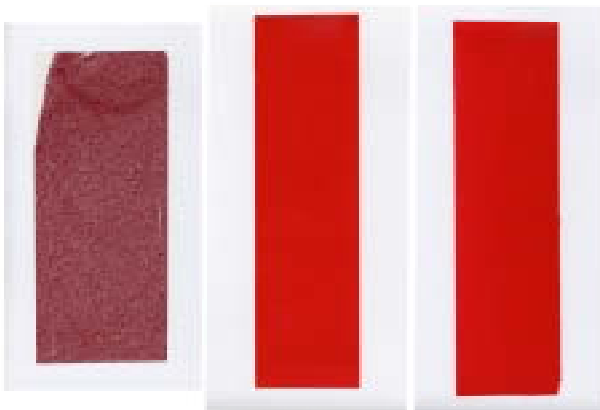
要旨 熱可塑性樹脂の劣化が顕著となる前に検知することにより、被検知樹脂成形体の安全性・信頼性・寿命が明確に判定できるようになる事を目指す研究である。
試作した樹脂劣化検知ラベルを、耐候試験機により検知機能を評価した。

1 試作フィルム

適用するフィルム製品の照射エネルギーと劣化程度（引張試験）の相関関係をつかむ実験を行う必要がある。まず、劣化検知テープとして商品化するために、糊部に色変化機能を付与したサンプルを試作した。

2 顔料混合糊の調合とフィルム試作

写真 1 に本研究で試作したフィルムを示す。



試作 1 試作 2 試作 3

写真 1 試作したフィルム

層の厚みは、3種類を候補として作ったが、顔料が凝集してしまっていてきれいに分散しなかった。
(試作 1) このため、顔料分散性がよく、幅広い樹脂系に相容性を持つ液状の高顔料濃度分散体を顔料メーカーより入手し、改めて試作することとした。

この顔料は、耐酸性、耐アルカリ性のもので、2種類の顔料混合比率でフィルムを試作した。(試作 2、試作 3)

3 試作フィルムの耐候試験

試作したフィルムは、スガ試験機(株)製メタルハライドウェザーメータ M-6T を使用した。



写真 3 照射後の粘着状態

今回試作したフィルムは、耐候性が良すぎて表面層が先に劣化し、同時に粘着部も劣化して剥離しやすくなってしまった。

4 今後の予定

商品化への更なる改良として、試作フィルム材質の粘着性を向上させることと、表面より先に退色させる改良として、接着剤に溶解する塗料を試みることである。

文献

- 1) Akira Tanaka, Eiichi Miyagawa, Hiromitsu Uno, Mitsunobu Kitamura, and Koh-hei Nitta, *Polymer Engineering and Science*, Vol.40, No.9 (2000)
- 2) 宮川栄一: 平成 10 ~ 15 年度東北部工業技術センター研究報告書
- 3) 特許第 3664434 号「樹脂劣化検知材料」

リサイクルペレットから新材料製品の開発研究 (共同研究)

滋賀県東北部工業技術センター 宮川 栄一
神澤 岳史
株式会社 安土産業 久富 隆司

一般廃棄物より分別された低コストなポリエチレン - ポリプロピレンペレット (分別PE - PPペレット) とPP不織布リペレットとの複合化を行い、オールリサイクル品からなる新製品を開発する研究を行った。その結果、採算性と性能の面で妥当な組成を見出すことができた。

1. 内容

(1) 分別ペレットへの不織布リペレット添加効果

分別PE - PPリペレットとPP不織布リペレットを種々の混合比で熔融混練したもの、およびPP/PE分散剤としてEPRをさらに添加したものをそれぞれプレスシート化し、引張り試験を

ット添加量) および図2 (破断伸度 vs 不織布リペレット添加量) のとおりである。PP不織布リペレット添加量が大きくなるに従い最大応力が大きくなり、改良効果が見られることがわかった。一方、EPR添加系には本効果が小さくなった。

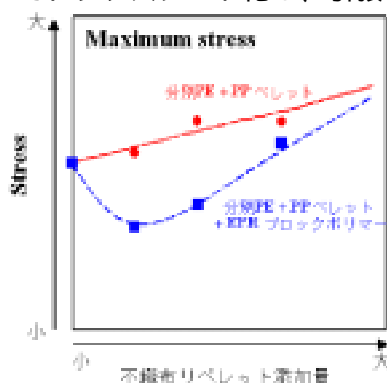


図1 添加量と最大応力の関係

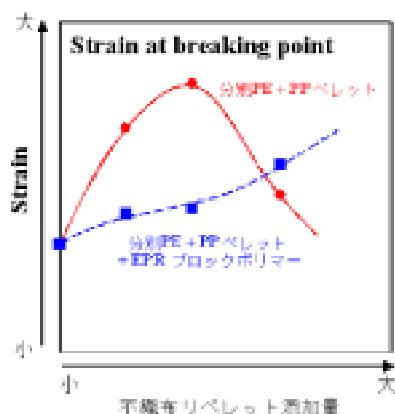


図2 添加量と破断伸度の関係

行った。結果は図1 (最大応力 vs 不織布リペレ

(2) 強度向上のための改良検討結果

さらなる強度向上には、樹脂の結晶化度を高めることが有用と考え、「融点直下での熱処理」、「結晶核剤添加」という二つのアプローチについて検討を行ったものの、結果はそれぞれ図3、4に示すとおりであり、大きな効果は得られなかった。

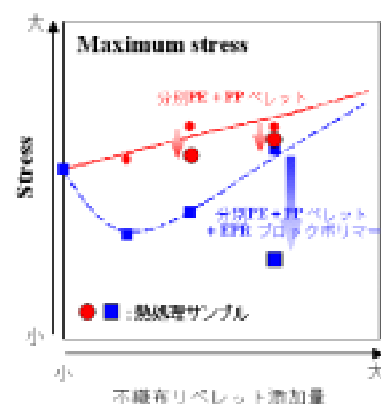


図3 熱処理結果

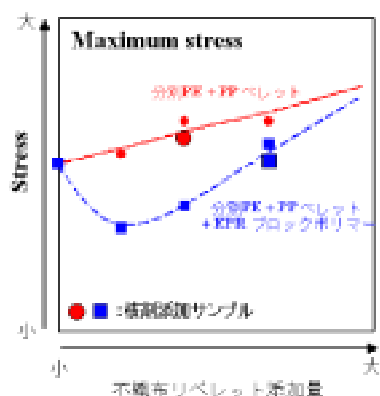


図4 結晶核剤添加結果

(3) 混合組成の決定

(1)(2)の結果を踏まえ、採算性と性能面を精査した結果、図5に示す点を最適点とし、(株)安土産業から成形加工メーカーに提案することとした。

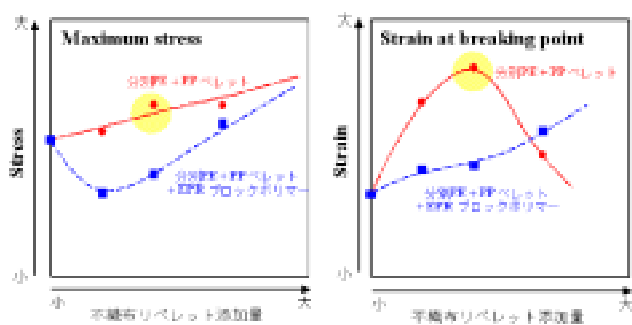


図5 組成決定(丸印部分)

2. まとめ

一般廃棄物より分別された低コストな分別PE-PPペレットにPP不織布リペレットとの複合化を行いうことで、オールリサイクル品からなる低コストな新製品を開発し、成形加工メーカーに提案することができた。