

平成 1 9 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

cBNコーティングによる超高速・軽切削ドライ加工システム ー成膜条件の検討および成膜評価(3)ー	1
アモルファス、ナノ結晶を有したタングステン系合金めっきの開発	4
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(4)	8
有害物質捕集高分子の開発(5)	16
導電性素材の開発研究(導電性素材の加工技術の検討)	23
高付加価値テキスタイルの開発支援	25
鉛フリー銅合金鋳物「ピワライト」の研究開発	27
パルス通電焼結法によるフェライト系通信素子の開発	29
セルロース系廃棄物を原料とするエタノール発酵の可能性調査	31
水熱合成による機能性無機材料の研究開発	38
繊維製品の快適性評価に関する研究 ー布団の素材による快適性への影響(2)ー	40
リアクティブプロセッシングによる汎用ポリマーの高機能化(3) ーPLA連続改質技術の確立とそのメカニズムについてー	44
接合技術に関する研究 ー放電プラズマ焼結法によるAl合金とステンレス鋼との接合(2)ー	50
製造現場で利用できる変性反応等を考慮した酵素反応速度式の導出に関する研究	52

(2) 共同研究

プラスチック系一般廃棄物からの商業用の園芸プラスチック製品の商品化と 販売に関する研究	60
浜ちりめんの洋装化に関する研究(3) ーブラックフォーマルウェアとしての適応性(2)ー	62

cBNコーティングによる超高速・軽切削ドライ加工システム

～成膜条件の検討および成膜評価(その3)～

機械・金属材料担当 佐藤真知夫 所敏夫

神港精機(株) 野間正男

滋賀県立大学 小川圭二 中川平三郎

本研究は、磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP法)によるBNコーティングにおいて、アノード電流およびN₂挿入ガス流量が膜の特性におよぼす影響を調査した。その結果、膜の組成比(N/B)におよぼすアノード電流の影響は明確ではないが、組成比(N/B)はN₂挿入ガス流量が増加するにしたがい増加した。状態分析による相の化学結合状態はN₂流量が少ないときはB-rich、流量が多くなるにしたがいcBN-rich、さらに増加するとhBN-richとなった。また、アノード電流によってもcBN-rich領域が変化し、50AのときにcBN-rich領域が広がった。

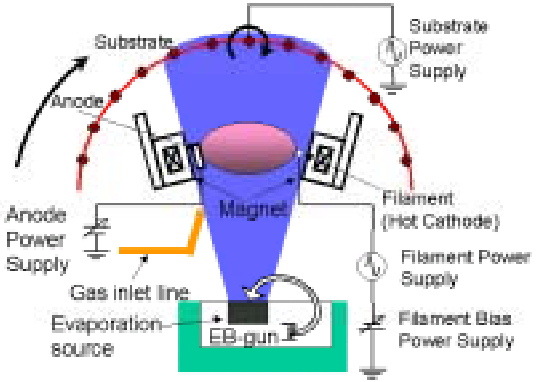
1. はじめに

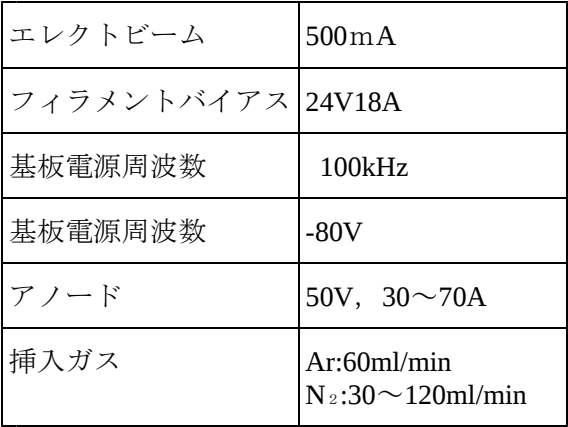
cBNは、高硬度・耐酸化性など機械的・化学的に優れた特性を有し、切削や研削用工具として活用が進められている。切削工具としてはcBN焼結体で実用化されているが高価であり、チップングしやすいために、その用途範囲は拡大していない。そこでcBN特性を生かしながら工具コスト低減と複雑形状工具への適用を目指して、cBN成膜工具の開発に取り組んでいる。

著者らはこれまでに、磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP法)におけるcBN成膜工具への適用の可能性を示し¹⁾、工具母材の劣化抑制方法の検討²⁾、基板電圧の増加による膜の高硬度化の検討³⁾を実施した。しかし、最適な成膜条件については改善の余地があり、成膜時のアノード条件・ガス流量の検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

BN膜の成膜基板は、超硬(鏡面仕上)およびSiウェハを用いた。基板へのBN成膜は、1に示す磁界励起イオンプレーティング法⁴⁾にてバイポーラパルスバイアスを印加しながら、ポンパードにより表面を洗浄し、Tiコーティング(20nm)、必要に応じTiNコーティング(1.4μm)

を行い、さらにBN(1μm)をコーティングした。成膜条件として、表1に示すようにアノードおよびN₂ガス流量を変化させ、それ以外の条件は同一とした。

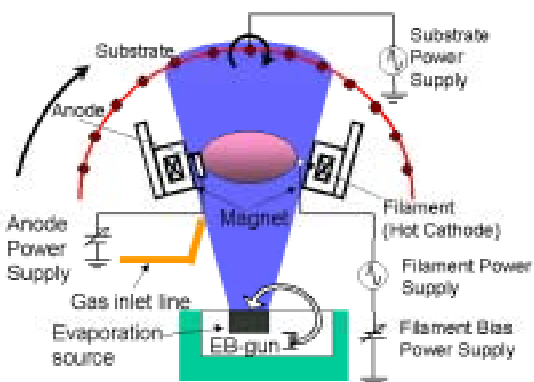


図1 磁界励起イオンプレーティング法

表1 BN成膜条件

エレクトロビーム	500mA
フィラメントバイアス	24V18A
基板電源周波数	100kHz
基板電源周波数	-80V
アノード	50V, 30～70A
挿入ガス	Ar:60ml/min N ₂ :30～120ml/min

2. 2BNの膜質評価方法

膜評価として組成比N/Bは、波長分散型EPMAを用いて検量線法で未知試料の組成比N/Bを求めた。⁵⁾

各成膜条件におけるBとNの結合変化を推定するために、波長分散型EPMAにおいて状態分析を行った。状態分析は結合が異なるとBの特性X線波形形状が変化することを利用したものである。**図2**に標準試料(B, hBN, cBN)の波形形状を示し、波形形状の特徴を**表2**に示す。未知試料は波形の形状よりB-rich, cBN-rich, hBN-richに大別した。

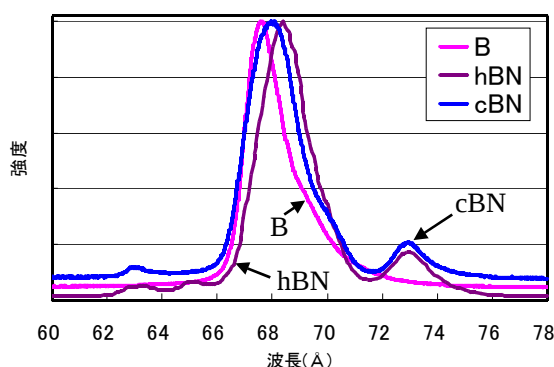


図2 標準試料の状態分析結果

表2 標準試料の状態分析の特徴

	メインピーク (Å)	サテライトピーク (Å)
c BN	68.0	73.0, 63.0
h BN	68.4	73.0, 65.1, 63.0
B	67.6	-----

3. 実験結果および考察

3. 1 成膜条件による組成比(N/B)

アノード電流を30~70A、N₂挿入ガス流量を30~120ml/minに変化させたときの超硬基板上BN膜の組成比(N/B)を**図3**に示す。いずれのアノード電流においてもN₂挿入ガス流量が増加すれば組成比(N/B)が増加することがわかった。また、アノード電流による組成比(N/B)の違いは

明確ではなかったため、組成比(N/B)へおよぼすアノード電流の影響は小さいと考えられる。

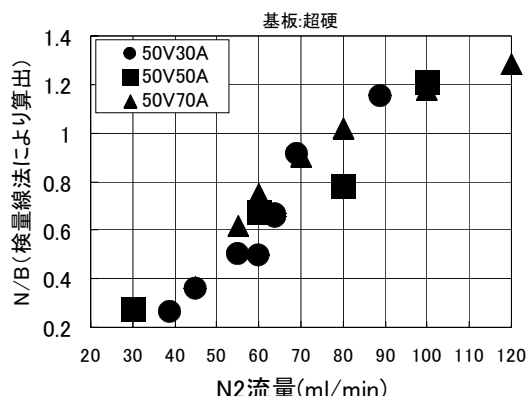


図3 挿入ガスがおよぼす組成比への影響

次に基板の種類がおよぼすBN膜の組成比(N/B)への影響を調べるため、Siおよび超硬の基板に成膜されたBN膜の組成比(N/B)を**図4**に示す。Si基板においてもN₂挿入ガス流量が増加すると組成比(N/B)が増加し、Si基板は超硬基板に比べて組成比(N/B)が高いことがわかった。

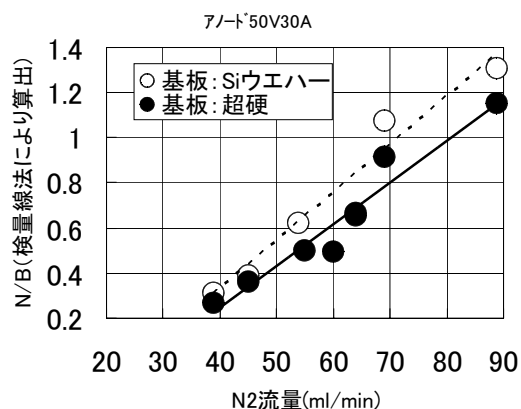


図4 基板の違いによる組成比への影響

3. 2 成膜条件による状態分析

アノード条件を同一にし、N₂挿入ガス流量を変化させたときの状態分析結果の一例を**図5**に示す。N₂流量が39ml/minでは、メインピークが67.6ÅでありB-rich、64ml/minではメインピークが68ÅでありcBN-rich、89ml/minではメインピークが68.4ÅでhBN固有のサテライトピーク(65

Å)が存在するためhBN-richとそれぞれ同定した。N₂流量の増加に伴う状態分析の変化は、N₂流量が少ないときはB-rich、流量が多くなるにしたがいcBN-richさらにhBN-richになった。また、N₂流量増加による状態分析の変化は、アノード電流50A、70Aのときも同様であった。図6にアノード電流およびN₂挿入ガス流量を変化させたときの状態分析による同定結果をまとめて示す。アノード電流により状態分析結果は変化し、アノード電流が30A、70AのときはcBN-rich領域は狭く、50Aのときはその領域が広く、本調査成膜条件においては、アノード電流50AがcBN-richが得られやすくなることがわかった。

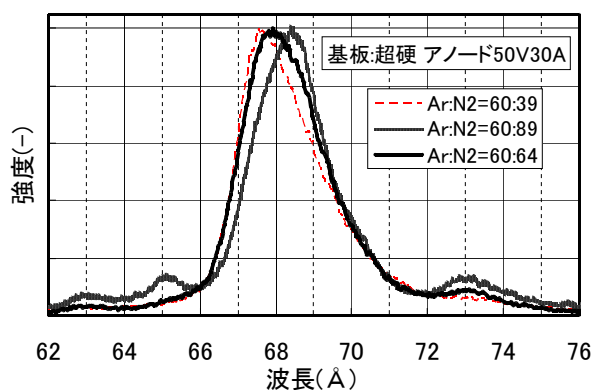


図5 N₂流量による状態分析結果

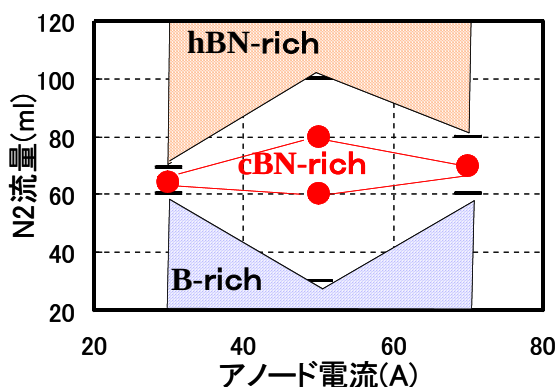


図6 状態分析による同定

〔 アノード50V,基板電圧-80V,
EB:500mA ,Ar :60ml/min 〕

4. まとめ

磁界励起イオンプレーティング法において、アノード電流を30～70A、N₂挿入ガス流量を30～120ml/minに変化させ、BN膜の特性について調査した。

- (1) いずれのアノード電流においても、N₂挿入ガス流量が増加するにしたがい組成比(N/B)が増加した。
- (2) アノード電流による組成比(N/B)への影響は明確な差がなかった。
- (3) Si基板の方が超硬基板に比べ組成比(N/B)が高くなった。
- (4) N₂流量に伴う状態分析の同定結果は、N₂流量が少ないときはB-rich、流量が多くなるにしたがいcBN-rich、さらに増加するとhBN-richになった。
- (5) アノード電流により化学結合状態は影響を受け、アノード電流が30A、70AのときはcBN-rich領域は狭く、50Aのときはその領域が広がった。

参考文献

- 1) 松芳隆之, 中川平三郎, 大塚英夫, 小松原大雅, 野間正男:2004年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2004) 135
- 2) 所敏夫, 大西宏明, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:2006年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2006) 271
- 3) 所敏夫, 大西宏明, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:2007年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2007) 161
- 4) 野間正男, 玉岡克康, 小松永治:真空, 6(2004) 488
- 5) 佐藤真知夫, 所敏夫, 大西宏明, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:平成18年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告(2007) 42

アモルファス、ナノ結晶を有した タングステン系合金めっきの開発

機械電子・金属材料担当 安田吉伸
同 所 敏夫

アモルファス合金は、結晶を有さないことから、結晶材料に比べ機械的特性や軟磁性特性などに優れた合金が見いだされており、近年応用研究が進められている。アモルファス合金は液体急冷法など特殊な製造法が必要であるが、めっき法は比較的安価な方法でアモルファス合金が得られる唯一の手法である。

一方めっき技術は近年6価クロム(Cr^{6+})やニッケル(Ni)など環境や人体に負荷の高い物質の使用規制が進められており、これらの物質を使わない新しいめっき技術が望まれている。

そこで、当センターではアモルファス合金の特徴を活かし、環境負荷の低い新しいめっき技術を確立するため鉄-タングステン(Fe-W)アモルファス合金めっきに着目し、クロムめっきに変わる硬質膜の研究開発を行っている。

昨年度までの研究結果で、最大 HV850 と高硬度であるにも関わらず靱性に優れた被膜が得られた。また、熱処理により最大 HV1500 の高硬度化することができた。本年度は熱処理による硬化のメカニズムの解明と耐摩耗性材料への応用を試みた。

1. はじめに

アモルファス合金は、結晶を有さないという特異な構造から、強度、弾性変形能、耐食性など結晶材料に無い優れた特性を有する材料が見いだされており、近年活発に応用研究が進められている⁽¹⁾。しかしながらアモルファス合金を得るためには、めっき法を除いては液体急冷法など特殊な装置が必要となる。

めっき法は母材上にクロムなどの金属を析出させることにより、母材にない新しい機能を付加する基盤技術である。しかしながら近年、 Cr^{6+} の発ガン性やNiの金属アレルギーが問題視されており、環境や人体に負荷の小さいめっき技術の開発が望まれている。

そこで当センターでは①アモルファス合金の特性を活かし、② Cr^{6+} やNiを使用しない環境負荷の小さいめっき技術を開発するという観点でFe-Wアモルファス合金めっきに着目し、クロムめっきに変わる耐摩耗性材料の開発研究を行っている。

昨年までの研究成果ではHV850とクロムめっきと同等の硬度でありながら、180° 密着曲げを行なっても破断に至らないクロムめっきに無い優れた靱性を有

するめっき膜が得られた。さらに200℃以上で熱処理を行なうことで硬化し、熱処理温度900℃では最大HV1500と高硬度化した。しかし、300℃以上では脆化が顕著に表れた⁽²⁾。そこで本年度は硬化・脆化のメカニズムを解明するためX線回折法、透過型電子顕微鏡(TEM)による構造解析を行った。また、Fe-W合金めっき膜の耐摩耗性材料としての可能性を検討するため摩擦摩耗試験を行なった。

2. 実験方法

めっき浴組成は硫酸鉄7水和物、タングステン酸ナトリウム2水和物を金属イオン源とシクエン酸3ナトリウム2水和物、硫酸アンモニウムを錯化剤とし、ピット防止剤、光沢剤を適量添加したものをを用いた。陽極に白金不溶性陽極または酸化イリジウム電極(日進化成(株) アノーディック100)を使用した。陰極は銅箔を用い、Fe-W合金めっきの膜厚が約 15 μm になるようにめっきを行なった。めっき後、濃硝酸を用い銅箔を溶解し、Fe-W合金めっき被膜を取り出した。

Fe-W合金めっき膜の組成分析では蛍光 X 線分

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

硬さ試験は、試料断面で測定するため、樹脂埋めを行い、めっき膜断面の鏡面研磨をした後マイクロビッカース硬度計(株式会社アカシ製 HM-137)を用いて測定した。

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

熱処理雰囲気は、 10^{-4} Pa 程度の真空雰囲気下で行なった。熱処理温度は200℃～900℃の温度範囲で100℃ごとに行なった。熱処理時間は各温度で1時間とした。

摩擦摩耗試験((株)オリエンテック製 EFM-III-EN)はリングオンリング形式で行なった。荷重は3kPa、摩擦速度200m/secとし、無潤滑、大気雰囲気下で行なった。摩擦摩耗試験の前後の重量差を測定し、密度を用いて摩耗した体積を求め、これを摩耗量とした。試験リングはS45Cを用いて作製し、その上に約30 μ mめっきを行ったものを試料とした。摩擦摩耗試験の相手材にはCrめっきを用いた。

3. 結果および考察

3-1

Fe-W合金めっきの熱処理による構造変化

得られためっき膜のW含有量は約23at%であった。本めっき膜は約HV850と高硬度にもかかわらず180°密着曲げを行っても破断に至らない試料である。

図1に熱処理によるX線回折パターンの変化を示す。熱処理温度600℃以下では明確なピークの発生は見られなかった。このようなX線開設パターンはアモルファスやナノ結晶の特有の回折パターンである。700℃以上では α Feのピークが確認できた。また、Fe-W系金属間化合物であるFe₇W₆やFe₂Wと見られるピークが発生した。このことからめっき直後はアモルファス、もしくは

は数nm程度のナノ結晶材料であり、700℃以上で結晶化が起こることが予測された。

図2に高角側の拡大図を示す。高角側では熱処理温度600℃以下でも60°、90°、120°付近のハローパターンが変化している。このことから、数nmレベルの短範囲微細構造が熱処理により変化していることが考えられる。

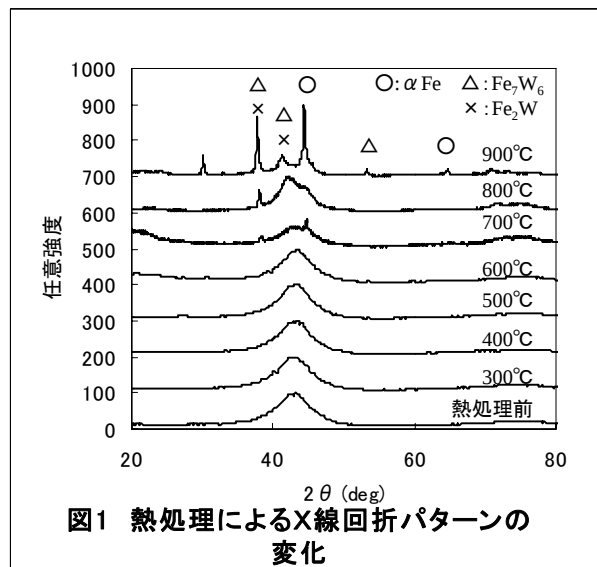


図1 熱処理によるX線回折パターンの変化

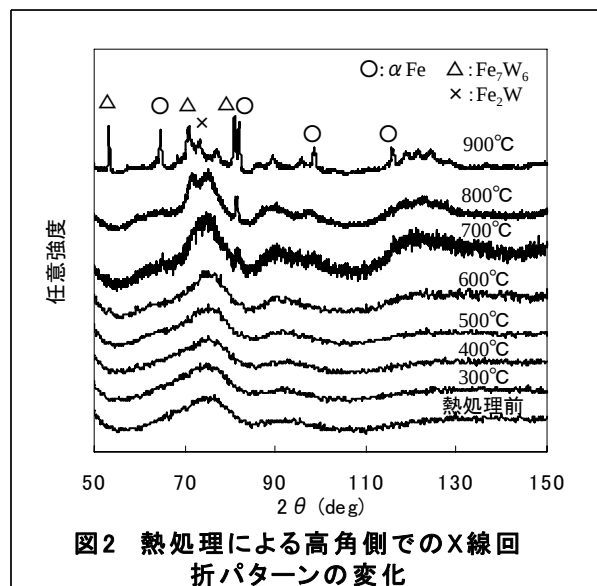


図2 熱処理による高角側でのX線回折パターンの変化

図3にTEMによる微細構造観察の結果を示す。熱処理前、300℃、600℃ではいずれの試料も格子像は見られなかった。また電子線回折でもハローパターンであり、アモルファスであることが確認された。一方熱処理温度900℃では格子像が観察され、電子線回折に置いても回折パターンが見られることから結晶であることが確認された。以上のX線回折、TEM観察

の結果から、めっき直後のFe-W合金めっきの構造はナノ結晶では無くアモルファスであることが決定できた。また、Fe-W合金めっき膜の結晶化温度は600℃より高温側であり、600℃以下での硬化や脆化は結晶化によるものではなく、短範囲微細構造の変化によることが考えられた。

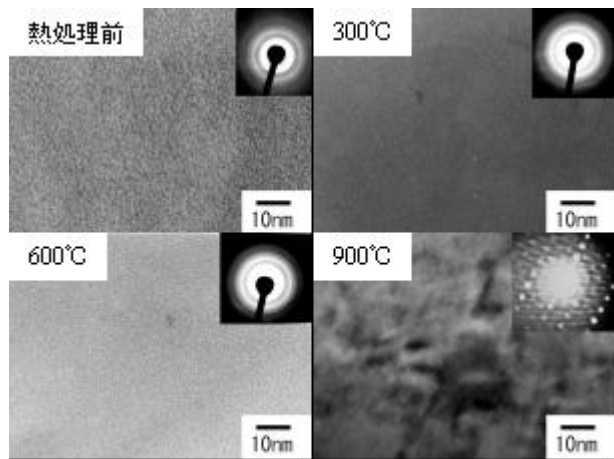


図3 熱処理による微細構造の変化のTEM像

図4にFe-W合金めっき膜の曲げ破断面のSEM像を示す。熱処理前の試料の破断面は靱性の良いアモルファスに現れるベイン（葉脈）パターンであった⁽³⁾。アモルファス合金の変形は、変形部の粘性率が低下し液体のように粘性的に変形する粘性流動変形によると考えられており、ベインパターンは粘性流動変形によって発生すると考えられている⁽⁴⁾。熱処理温度300℃ではベインパターンは熱処理前と比べ非常になくなっており、熱処理温度600℃ではベインパターンは観察されなかった。熱処理温度900℃では600℃と異なり粒子状の凹凸が発生した。これはX線回折法やTEM観察の結果からアモルファスから析出した結晶が破面上に現れているためであると考えられる。

熱処理によりベインパターンが縮小したのは粘性流動性が低下し、変形能力が低下したためと考えられる。アモルファスは液体構造を急冷凍結した構造であり、結晶材料のように規則的な原子配列構造を有さず無秩序な構造である。そのため、結晶材料に比べ自由体積と呼ばれる原子間の隙間が多い構造である。この自由体積がアモルファスの変形に必要な原子の易動度に大きく影響してい

ると考えられており、自由体積が多いほど強靱なアモルファス合金が得られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかし、自由体積は熱的に不安定であり、熱処理により自由体積が減少する構造緩和現象が起きる。そのため原子の易動度が低下し粘性流動が困難となり変形量が低下することで脆化する。

Fe-Wアモルファス合金においても熱処理によるX線回折パターンの変化から数nmの短範囲構造の変化が考えられた。これは構造緩和現象による変化であると考えられ、脆化・硬化の原因となったものと考えられる。

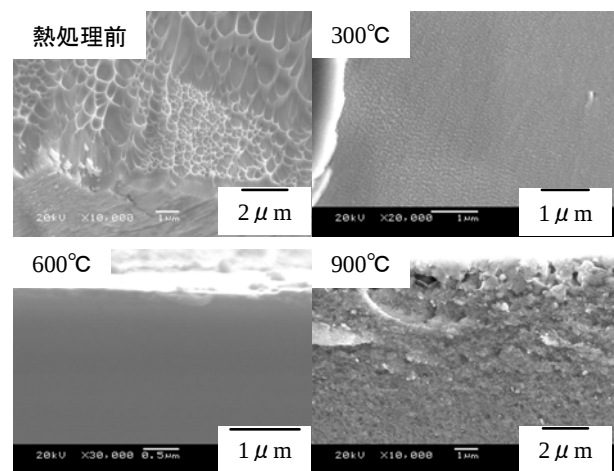


図4 熱処理温度のよる曲げ破断面の変化のSEM像

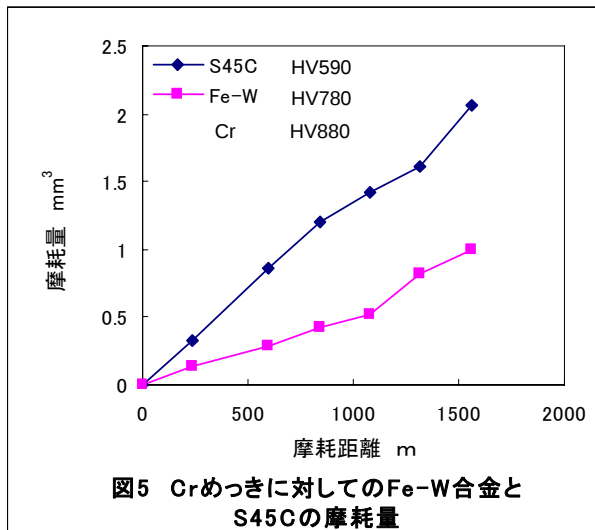
Fe-W合金めっきの実用化に向けて、熱安定性を評価するために今後は熱分析等も行っていく必要がある。

3-2

Fe-W合金めっきの耐摩耗性特性

図5にFe-W合金めっきCrめっきに対する摩擦摩耗試験の結果を示す。

本実験ではS45Cを焼入硬化したものと比較を行なった。このときの硬度はFe-W合金めっきがHV780、S45C焼入鋼がHV590、CrめっきがHV880であった。CrめっきとFe-W合金ではHV硬度や約100低かったためにFe-W合金めっきの方が摩耗した。しかしながらその摩耗量はS45Cと比較すると半分程度であり、耐摩耗性材料としての効果はあった。



モルファス合金の冷間延性改善

6) 横山嘉彦 井上明久 山崎徹: 第51回日本学会材料

料工学連合講演会講演論文集 232-233

4. まとめ

(1) Fe-W 合金アモルファス合金めっきの結晶化温度は 600 °C 以上であることが決定できた。

(2) 600 °C 未満の硬化・脆化減少は構造緩和現象によることが推測された。Fe-W 合金めっきの熱安定性については今後検討する必要がある。

(3) クロムめっきとの摩耗試験では Fe-W 合金めっきの方が摩耗したが、その摩耗量は S45C 焼入材の半分程度であり耐摩耗性の効果はあった。

謝辞

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

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

文献

- 1) 日本金属学会編: 材料の構造と物性
- 2) 安田: 代替 Cr めっきを目指した W 系合金めっきの開発, 滋賀県東北部工業技術センター 平成 18 年度研究報告書 (2007)
- 3) 藤田和孝: 金属 Vol.75 (2005) No1 34-40
- 4) 加藤秀美、井上明久: 金属 vol.75 (2005) No.2 107-112
- 5) 横山嘉彦 山崎徹 岡井大祐: NEDO 平成16年度研究助成事業成果報告会 C17 Zr-Al-TM(TM:遷移金属)系ア

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 (4)

環境調和技術担当 宮川 栄一

scCO₂ 反応を利用して、ナノシリカ微粒子の分散複合化と、MMA 含浸重合による複合化を試みた結果、ナノシリカの複合化は、UHMWPE で弾性率が若干向上し、低温での熱膨張係数を低下させたが、性能向上にあまり効果がなかった。一方、MMA 含浸重合は、引張弾性率と降伏応力が大幅に向上し、同時に耐熱軟化特性も大幅に向上した。本法は、ブレンドしたポリマーどおしが複雑に絡み合ったネットワーク構造を形成したためと考えられる。本法は他の結晶性ポリマーへの応用が可能であり、省エネ・省資源のため環境に優しいグリーンプロセス技術として、工業的にポリマーの高機能化、高性能化にきわめて有利な手法と考えられる。

1. はじめに

超臨界二酸化炭素(scCO₂)は、脱有機溶媒、脱可燃性ガス、脱有害物質を実現する物質循環型・環境調和型溶媒として注目されている。一般に抽出や反応・重合溶媒として用いられることが多いが、ポリマー分野では、含浸によるガラス転移点(Tg)の低下や、粘度を下げる可塑化効果を利用した成形加工が実用化されている¹⁾。さらには、発泡、変性、アロイ化、複合化、表面機能化、微粒子化、多孔化、結晶高次構造制御、機能性物質導入などを目的としたポリマーの高機能化への応用が広がりつつある。

本研究では、一次構造および分子量の異なるポリエチレン(PE)を用い、scCO₂ 反応を利用して、ナノシリカ微粒子の分散複合化と、scCO₂ を有機溶媒の代替溶媒として MMA 含浸重合によるネットワーク構造を持つ複合化を試み、PE の熱的特性および力学的特性を向上させた新規高性能材料の開発を試みた。

2. 実験

使用した PE は、次の 3 種類である。低密度ポリエチレン(LDPE)は、SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC. 製 LDPE #042(Mw=198,000)、高密度ポリエチレン(HDPE)は、旭化成ケミカルズ(株)製サンテック HD F184(Mw=890,000)、超高分

子量ポリエチレン(UHMWPE)は、三井化学(株)製ハイゼックス・ミリオン 150M(Mw=1,573,000)である。

ナノシリカ複合化には、関東化学(株)製の平均粒径 26nm(18.5 ~ 83.6nm)のシリカ粉末を用いた。

相容化剤として、新日本石油(株)製のマレイン酸変性酸化ワックス PO-WAX H-10、中京油脂(株)製マレイン酸エステル変性酸化ワックス MP-WAX L-996、信越化学工業(株)製シランカップリング剤 KBM-1003 を用いた。

MMA 含浸重合には、和光純薬工業(株)製特級メチルメタクリレートモノマーと、ラジカル開始剤として同社製特級アゾイソブチロニトリル(AIBN)を用いた。

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

これらのフィルム試料に加えて、作新工業(株)から提供された厚さ 0.05mm の UHMWPE(150M)一軸延伸フィルムを用いた。

scCO₂ 反応処理は、日本分光(株)製炭酸ガス相容

化装置を用い、SUS316 製の容量 50ml および 100ml (窓付き) の反応容器にフィルム試料を入れ、温度および圧力を超臨界状態 (臨界温度 31.1℃, 臨界圧力 7.38MPa) に制御して反応を行った。なお、本装置は、平成 17, 18 年度日本自転車振興会競輪補助物件である。

融点、融解熱は、理学電機(株)製示差走査熱量計 DSC8230 を用い、昇温速度 10℃ / min の条件で測定した。

熱膨張係数(CTE)は、理学電機(株)製熱機械分析装置 TMA8310 を用い、幅 5mm の試験片を、つかみ間距離 15.0mm, 昇温速度 10℃ / min, 応力 66.7mN/mm², 温度範囲: 室温 ~ 90℃ - 110℃ の条件で、窒素雰囲気中で測定した。

軟化点は、同装置を用いたペネトレーション法により、直径約 5mm のフィルム表面に直径 1mm の石英ピンをあて、10mN の荷重を加えた状態で昇温速度 10℃ / min, 温度範囲: 室温 ~ 550℃ の条件で、窒素雰囲気中で測定した。

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

3. 結果と考察

3.1 ポリエチレン中へのナノシリカの複合化

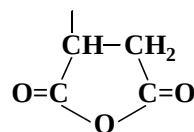
PE 中にナノシリカを均一に微分散させるため、反応容器にフィルム試料とナノシリカ 0.2g を入れ、scCO₂ 反応を実施した。

また、PE に極性を付与し、シリカをより相容化させる目的で、反応系に下記 ~ の相容化剤を単独または組み合わせて同時に添加する条件も加えた。

マレイン酸変性酸化ワックス PO-WAX H-10 は、融点が約 65℃, パラフィンをマレイン酸で変性した酸化ワックスで、高い酸化を持つため、樹脂との相溶性は優れるといわれ 0.2g 添加した。

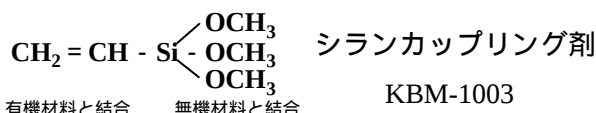
マレイン酸エステル変性酸化ワックス MP-WAX L-996 は、融点が 99℃, ポリワック

ス PW725 (低分子量 PE) をマレイン酸エステルで変性した酸化ワックスで、樹脂との相溶性に優れ、かつ熔融状態で透明性を持つといわれ、0.2g 添加した。



無水マレイン酸極性基構造 (マレイン酸変性)

シランカップリング剤は、有機物とケイ素から構成され、有機材料と無機材料を結ぶ仲介役として作用するため、相容化剤としてシランカップリング剤を 2.0ml (2v/v %) 添加した。



3.1.1 ナノシリカ複合試料の融点と融解熱

表 1 に、PE の各反応条件におけるナノシリカ複合試料の融点と融解熱を示す。

どの PE の融点も反応前後で大きな変化はなく、scCO₂ 反応が結晶構造に影響を及ぼしていないことが分かった。融解熱の変動は、反応時の熱処理効果による微結晶の生成に起因するものと考えられる。

表 1 各種反応 PE の融点と融解熱

Sample	supercritical reaction						melting point ()	heat of fusion (degree of crystallinity/ %) (J/g)
	supercritical conditions			additives				
				MA-WAX	silan	nano		
	temp. pressure time () (MPa) (hrs.)	H-10	L-996	1003		SiO ₂		
1.LDPE	—	—	—	—	—	—	111.2	110.2 (38.4)
2.LDPE	40	20	3	—	—	○	111.7	134.1 (46.7)
3.HDPE	—	—	—	—	—	—	127.3	197.4 (68.8)
4.HDPE	60	20	6	○	—	—	128.0	195.6 (68.2)
5.HDPE	60	20	6	—	○	—	126.9	206.6 (72.0)
6.HDPE	90	20	3	—	—	○	127.6	214.7 (74.8)
7.HDPE	40	20	3	—	—	○	132.1	164.9 (57.5)
8.UHMWPE—press	—	—	—	—	—	—	131.4	169.7 (59.1)
9.UHMWPE—press	90	20	3	—	—	○	132.1	169.2 (59.0)
10.UHMWPE—press	40	20	3	—	—	○	132.1	174.0 (60.6)
11.UHMWPE—sheet	—	—	—	—	—	—	134.7	178.0 (62.0)
12.UHMWPE—sheet	60	20	6	○	—	—	134.0	170.3 (59.4)
10.UHMWPE—sheet	60	20	6	—	○	—	135.2	184.0 (64.1)
14.UHMWPE—sheet	90	20	3	—	—	○	135.4	168.7 (58.8)
15.UHMWPE—sheet	40	20	3	—	—	○	134.7	162.8 (56.7)

*1)LDPE: Asahi-kasei chemicals sumtec HD F184
 *2)UHMWPE: press film or sheet of UHMWPE 150M
 *3)H-10: Shin-nihon sekaiyaku PO-WAX H10 modified with maleic acid
 *4)L-996: Chukyo-yushi MP-WAX modified with maleic acid ester
 *5)KBM-1003: Shin-Etsu Silan coupling agent
 *6)nano SiO₂: Kanto Nanosilica (average diameter 26nm)

3.1.2 ナノシリカ複合試料の力学特性

表 2 に、PE の各反応条件におけるナノシリカ複合試料の引張試験の結果を示す。

どの条件下でも，引張弾性率，第一降伏応力，ネッキング応力および破断応力の大幅な向上は認められず，UHMWPE で 14.1 % 向上したほかは，LDPE を除いて同程度の力学特性を示した。また，シランカップリング剤を添加した試料の引張弾性率では，低下の程度が最も大きかった。これは，scCO₂ 反応の可塑化効果が非常に大きいため，PE のモルフォロジーが変化し，試料が軟らかくなったためと推察される。

表 2 各種反応 PE の力学特性

Sample	supercritical reaction						elastic modulus (MPa)	1st yield point stress (MPa)	strain (%)	necking stress at $\epsilon = 2$ (MPa)	breakpoint stress (MPa)	breakpoint strain (%)
	supercritical conditions		additives									
	temp. (°C)	pressure (MPa)	time (hrs.)	MA-WAX (0.2g)	silan KBM-1003 (0.2g)	nano SiO ₂ (0.2g)						
1.LDPE	—	—	—	—	—	—	153.4	8.1	21.7	8.9	16.3	601
2.LDPE	40	20	3	—	—	—	107.3	7.6	22.5	8.4	15.6	625
3.HDPE	—	—	—	—	—	—	637.2	21.3	10.8	16.2	25.5	675
4.HDPE	60	20	6	○	—	—	609.0	21.7	10.8	16.5	25.3	645
5.HDPE	60	20	6	—	○	—	660.2	21.9	10.8	15.8	26.8	690
6.HDPE	90	20	3	—	—	—	633.0	22.2	12.5	15.8	24.5	649
7.HDPE	40	20	3	—	—	○	546.2	20.9	13.3	15.6	27.2	713
8.UHMWPE—press	—	—	—	—	—	—	380.6	18.7	21.7	17.6	29.8	444
9.UHMWPE—press	90	20	3	—	—	—	434.4	18.9	21.7	16.9	32.1	477
10.UHMWPE—press	40	20	3	—	—	○	399.4	17.4	20.0	15.4	30.7	488
11.UHMWPE—sheet	—	—	—	—	—	—	781.5	—	—	—	162.6	92
12.UHMWPE—sheet	60	20	6	○	—	—	639.2	—	—	—	155.0	98
13.UHMWPE—sheet	60	20	6	—	○	—	785.1	—	—	—	156.8	102
14.UHMWPE—sheet	90	20	3	—	—	—	669.6	—	—	—	160.9	103
15.UHMWPE—sheet	40	20	3	—	—	○	560.8	—	—	—	147.6	93

*1)LDPE: Scientific Polymer Products,JNC. #042
 *1)HDPE: Asahi-kasei chemicals sinterc HD F184
 *2)UHMWPE: press film or sheet of UHMWPE 150M
 *3)H-10: Shin-ahon sekkyu PO-WAX H10 modified with maleic acid
 *4)JL-996: Chukyo-yushi MP-WAX modified with maleic acid ester
 *5)KBM-1003: Shin-Etsu Silan coupling agent
 *6)nano SiO₂: Kanto Nanosilica(average diameter 26nm)

3.1.3 ナノシリカ複合試料の熱膨張係数

表 3 に，ポリエチレンの各反応条件におけるナノシリカ複合試料の 40，60，80，100 における熱膨張係数を示す。

LDPE，HDPE，UHMWPE プレスフィルムでは，どの条件下でも 60 以下で CTE は大きく低下したが，80 以上の高温になると反応前に比べて大きくなる傾向を示した。一方，UHMWPE 延伸シートでは，ほとんどの温度領域でほぼ一定の値を示しながら低下傾向を示した。

表 3 各種反応 PE の熱膨張係数

Sample	supercritical reaction					Coefficient of thermal expansion (CTE)			
	supercritical conditions		additives			40	60	80	100
	temp. (°C)	pressure (MPa)	time (hrs.)	MA-WAX (0.2g)	silan KBM-1003 (0.2g)				
1.LDPE	—	—	—	—	—	2.28	2.35	2.40	—
2.LDPE	40	20	3	—	—	1.74	2.56	2.90	—
3.HDPE	—	—	—	—	—	1.69	1.89	1.84	—
4.HDPE	60	20	6	○	—	1.33	1.64	1.96	—
5.HDPE	60	20	6	—	○	1.26	1.70	2.03	—
6.HDPE	90	20	3	—	—	1.21	1.65	2.04	—
7.HDPE	40	20	3	—	—	1.51	1.93	2.12	—
8.UHMWPE—press	—	—	—	—	—	2.00	2.08	2.00	1.96
9.UHMWPE—press	90	20	3	—	—	1.42	1.89	2.22	2.52
10.UHMWPE—press	40	20	3	—	—	1.47	1.79	1.92	1.93
11.UHMWPE—sheet	—	—	—	—	—	0.51	0.68	0.61	-1.14
12.UHMWPE—sheet	60	20	6	○	—	0.38	0.36	0.17	-1.50
13.UHMWPE—sheet	60	20	6	—	○	0.21	0.42	0.41	-0.76
14.UHMWPE—sheet	90	20	3	—	—	0.15	0.12	0.26	0.25
15.UHMWPE—sheet	40	20	3	—	—	0.29	0.40	0.42	-0.65

*1)LDPE: Scientific Polymer Products,JNC. #042
 *1)HDPE: Asahi-kasei chemicals sinterc HD F184
 *2)UHMWPE: press film or sheet of UHMWPE 150M
 *3)H-10: Shin-ahon sekkyu PO-WAX H10 modified with maleic acid
 *4)JL-996: Chukyo-yushi MP-WAX modified with maleic acid ester
 *5)KBM-1003: Shin-Etsu Silan coupling agent
 *6)nano SiO₂: Kanto Nanosilica(average diameter 26nm)

3.2 ポリエチレン中への MMA 含浸重合

PE のような結晶性ポリマーは，融点以上の温度になると結晶構造は壊れ，軟化して流動性を示す。このようなポリマーにおいて，非晶領域中に他の非晶性ポリマーを導入すれば，ナノレベルでの複合化が可能となり，新規物質の創製が期待される。これを実現するため，scCO₂ を有機溶媒の代替溶媒として用い，PE 中に MMA モノマーとラジカル開始剤を含浸させた後に温度を上げ，重合反応を起こせば可能であると考えられる。

図 1 に，含浸重合で形成されると考えられる構造モデルを示す。PE は，ラメラ結晶間にタイ分子などから成る密度の低い非晶領域が存在する。この空間に PMMA 鎖を導入した相互貫入高分子網目構造 (Interpenetrating Polymer Network) を形成することである。この網目構造によって，PE のラメラ結晶構造が融点以上の温度になっても壊れ難くすると考えられる。

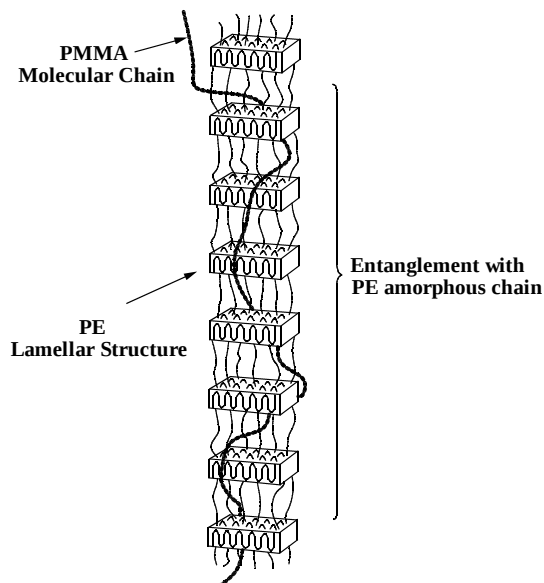


図 1 UHMWPE-PMMA IPN 構造モデル

図 2 および図 3 に，MMA 含浸重合の反応条件 (1) および反応条件 (2) を示す。

反応条件 (1) では，4 種類の PE フィルム（ダンベル型各 5 枚，短冊型各 5 枚）を 50ml 反応槽に入れ，MMA モノマー 2.00ml，AIBN 0.033g (0.2mol) を添加し，40，7MPa，CO₂ 流量 0.05ml/min. で 21 時間含浸処理を行った。その後，80，7MPa で 24

時間攪拌せずに重合反応させた。

反応条件(2)では、4種類のPEフィルム(ダンベル型各10枚、短冊型各10枚)を100ml窓付き反応槽に入れ、MMAモノマー5.00ml、AIBN0.082g(0.5mol)を添加し、40℃、10MPa、CO₂流量0.04ml/minで25時間含浸処理を行った。その後、60℃、10MPaで36時間攪拌しながら重合反応させた。

反応終了後は、いずれも温アセトンで数回超音波洗浄し、充分時間をかけて自然乾燥した。

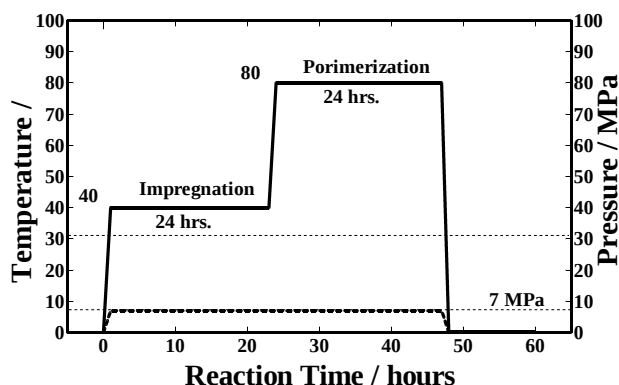


図2 反応条件(1)

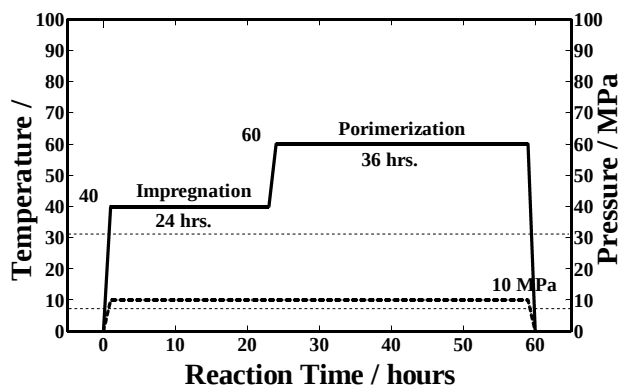


図3 反応条件(2)

3.2.1 赤外分光分析によるMMA含浸確認

MMA含浸重合前後の厚さ0.3mmのHDPEフィルム(4)(6)と厚さ0.005mmのPMMA(Scientific Polymer Products, INC.製PMMA#037B)キャストフィルムを透過法により赤外分析した結果、含浸重合後のフィルム(HDPE+PMMA)には、1720~1730cm⁻¹付近にPMMAに由来するカルボニル基の大きな吸収ピークが現れ、明らかにポリエチレン中にPMMA構造がマクロ的には導入形成さ

れていることが確認できた。そこで、厚さ1.7mmのフィルム表面からの含浸距離を赤外分析で確認した結果を図4に示す。本条件では、表面から0.3mmまでは均一にMMAが含浸し、内部まで行き渡っていないことも分かった。

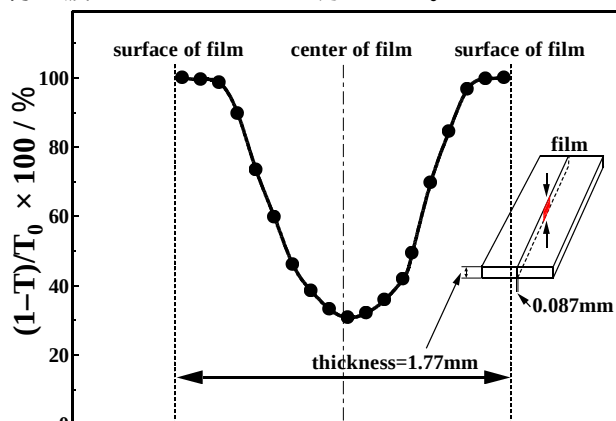


図4 深さ方向へのPMMAの含浸距離

3.2.2 含浸重合試料の融点と融解熱

表4に、各PEフィルムのMMA含浸重合前後の融点および融解熱を示す。

どのPEフィルムの融点も含浸重合反応前後で大きな変化はなく、超臨界二酸化炭素反応が結晶構造に影響を及ぼしていないことが確認できた。

表4 各種反応PEの融点と融解熱

Sample	supercritical reaction				melting point ()	heat of fusion (degree of crystallinity/%) (J/g)		
	Impregnation		polymerization					
	temp. pressure time () (MPa) (hrs.)		temp. pressure time () (MPa) (hrs.)					
1.LDPE	-	-	-	-	111.2	110.2 (38.4)		
2.LDPE	40	7	24	80	7	24	109.5	84.9 (29.6)
3.LDPE	40	10	24	60	10	36	112.8	103.9 (36.2)
4.HDPE	-	-	-	-	-	-	127.3	196.4 (68.5)
5.HDPE	40	7	24	80	7	24	128.4	180.5 (62.9)
6.HDPE	40	10	24	60	10	36	128.3	196.5 (68.5)
7.UHMWPE—press	-	-	-	-	-	-	131.4	169.7 (59.1)
8.UHMWPE—press	40	7	24	80	7	24	134.0	148.0 (51.6)
9.UHMWPE—press	40	10	24	60	10	36	132.8	150.0 (52.3)
10.UHMWPE—sheet	-	-	-	-	-	-	134.7	178.0 (62.0)
11.UHMWPE—sheet	40	7	24	80	7	24	135.5	165.4 (57.7)
12.UHMWPE—sheet	40	10	24	60	10	36	136.3	145.8 (50.8)

*1)LDPE: Scientific Polymer Products, INC. #042

*2)HDPE: Asahi-kasei chemicals suntec HD F184

*3)UHMWPE: press film or sheet of UHMWPE 150M

*4)MMA: Wako Pure Chemical Industries, Ltd. analytical grade

*5)AIBN: Wako Pure Chemical Industries, Ltd. analytical grade

3.2.3 含浸重合試料の力学特性

表5に、各PEフィルムのMMA含浸重合前後の引張弾性率、第一降伏点付近の応力とひずみ、ε=2におけるネッキング応力、破断時の応力とひずみを示し、図8~図11に、それぞれLDPE、HDPE、UHMWPEプレスフィルム、UHMWPE延伸シートの降伏点付近の応力-ひずみ曲線を示

す。

条件(2)での LDPE の MMA 含浸重合試料を除いて、他の PE の MMA 含浸重合試料では、引張弾性率が大きく向上した。

表 5 各種反応 PE の力学特性

Sample	supercritical reaction						elastic modulus (MPa)	1st yield point		necking stress at $\epsilon=2$ (MPa)	breakpoint	
	Impregnation			polymerization				stress (MPa)	strain (%)		stress (MPa)	strain (%)
	temp. pressure time () (MPa) (hrs.)			temp. pressure time () (MPa) (hrs.)								
1.LDPE	-	-	-	-	-	-	153.4	8.1	21.7	8.9	16.3	601
2.LDPE	40	7	24	80	7	24	172.7	9.5	22.5	9.2	15.1	584
3.LDPE	40	10	24	60	10	36	124.9	8.0	21.7	9.7	15.4	585
4.HDPE	-	-	-	-	-	-	637.2	21.3	10.8	16.2	25.9	671
5.HDPE	40	7	24	80	7	24	719.4	24.2	11.7	17.5	26.1	648
6.HDPE	40	10	24	60	10	36	749.6	23.4	10.0	17.5	29.0	715
7.UHMWPE-press	-	-	-	-	-	-	380.6	18.7	21.7	17.6	29.8	444
8.UHMWPE-press	40	7	24	80	7	24	533.4	19.8	20.8	18.7	34.5	480
9.UHMWPE-press	40	10	24	60	10	36	526.8	19.8	19.2	19.3	35.7	482
10.UHMWPE-sheet	-	-	-	-	-	-	781.5	-	-	-	162.6	92
11.UHMWPE-sheet	40	7	24	80	7	24	960.5	-	-	-	167.0	90
12.UHMWPE-sheet	40	10	24	60	10	36	833.3	-	-	-	163.3	93

*1)LDPE : Scientific Polymer Products, INC. #042
 *2)HDPE : Asahi-kasei chemicals suntec HD F184
 *3)UHMWPE : press film or sheet of UHMWPE 150M
 *4)MMA : Wako Pure Chemical Industries, Ltd. analytical grade
 *5)AIBN : Wako Pure Chemical Industries, Ltd. analytical grade

引張弾性率について、条件(1)では、LDPE が 12.6 %，HDPE が 12.9 %，UHMWPE プレスフィルムが 40.1 %，UHMWPE 延伸シートが 22.9 % 向上し、分子量の高い超高分子量 PE に対して効果が大きかった。

条件(2)でも、HDPE が 17.6 %，UHMWPE プレスフィルムが 38.4 %，UHMWPE 延伸シートが 22.9 % 向上しており、超高分子量の PE で大幅な向上効果が得られることが分かった。

また、第一降伏応力、ネッキング応力および破断応力も同様に向上する傾向を示し、含浸重合の効果は非常に大きな結果となって現れた。

これは、PE の結晶高次構造において、球晶間およびラメラ結晶間の非晶相の中で、MMA モノマー分子が均一に分散して含浸し、複雑に絡み合うように重合が進行して、PE 結晶周辺を PMMA 分子が網目状になって取り囲む構造を形成したためと考えられる。したがって、初期変形においては PE 球晶のアフィン変形を抑制する力がはたらく弾性率が向上したと考えられる。

また、絡み合った PMMA 分子が PE 非晶分子、特に PE タイ分子の動きも妨げるため、降伏応力が向上していると考えられる。

一方、ネッキング応力および破断応力については、PE 結晶が延伸にともなって崩壊する場合、PMMA 分子との絡み合いを最後まで引きずって崩壊するためネッキング応力や破断応力が向上すると考えられる。

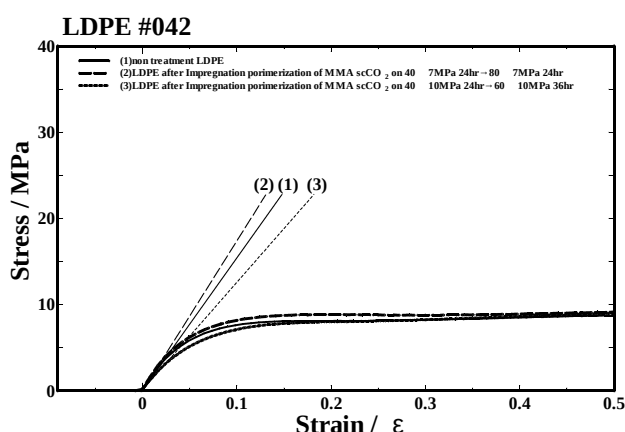


図 8 LDPE の応力 - ひずみ曲線

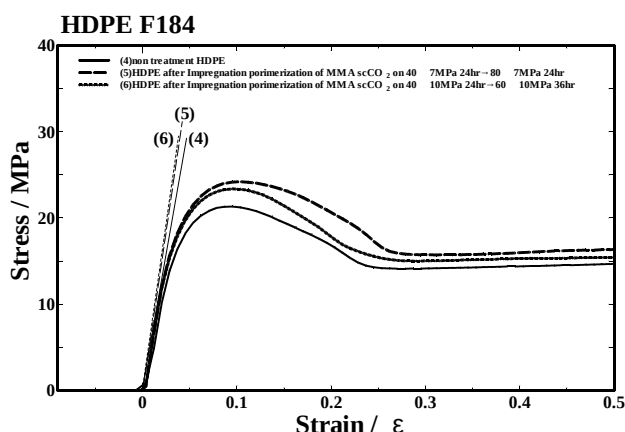


図 9 HDPE の応力 - ひずみ曲線

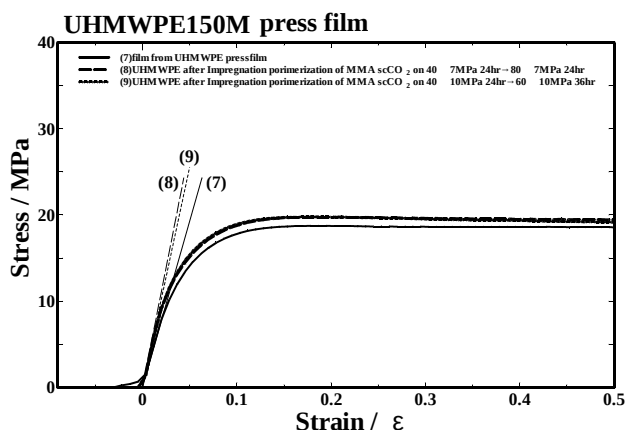


図 10 UHMWPE(pf)の応力 - ひずみ曲線

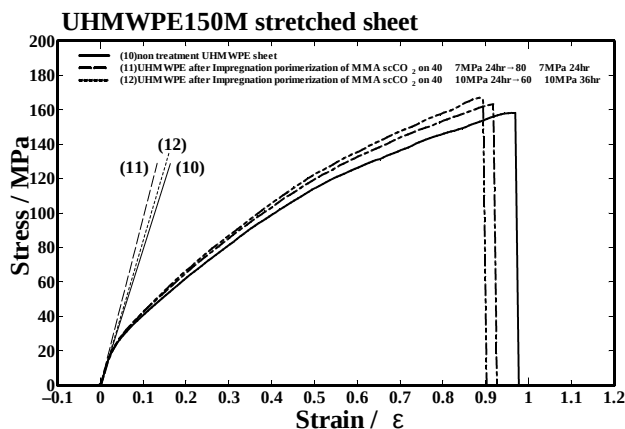


図 11 UHMWPE(s)の応力 - ひずみ曲線

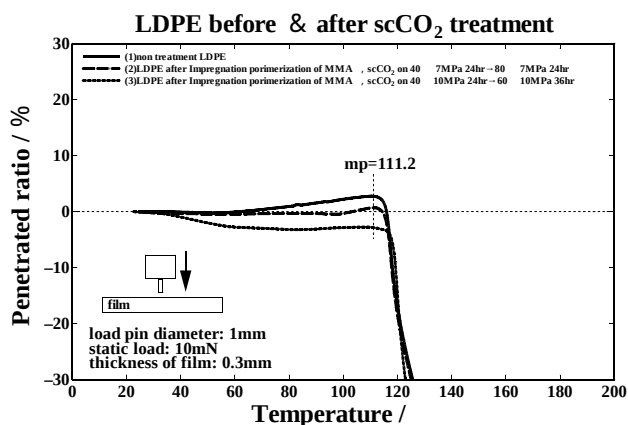


図 12 LDPE の熱軟化挙動

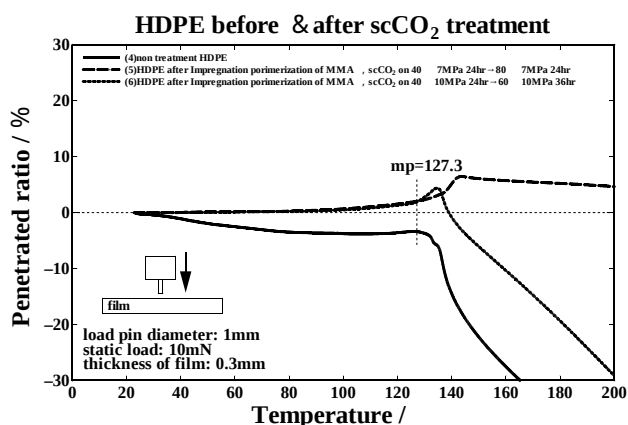


図 13 HDPE の熱軟化挙動

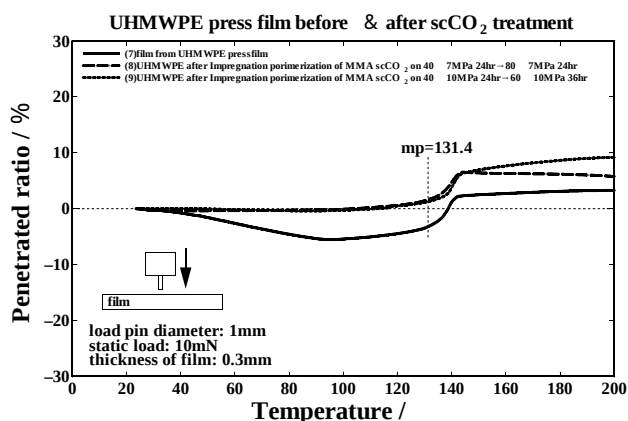


図 14 UHMWPE(pf)の熱軟化挙動

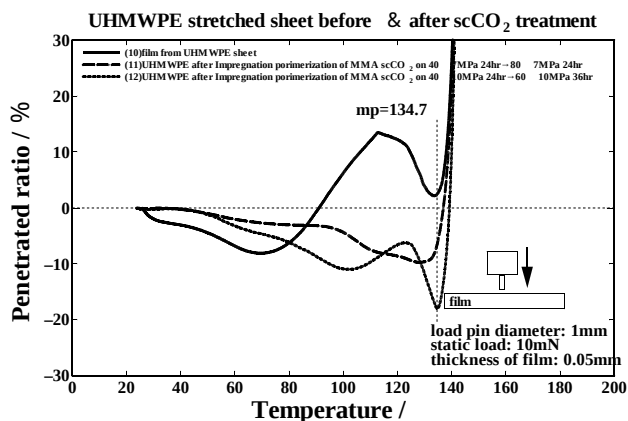


図 15 UHMWPE(s)の熱軟化挙動

3.2.4 含浸重合試料の軟化点

図 12 ~ 図 15 に、ペネトレーション法による各 PE フィルムの測定温度におけるピン貫入率 (%) の変化を示す。縦軸のピン貫入率が軟化挙動を示している。

図 12 の LDPE では、未処理のフィルム(1)は、温度の上昇とともに、60 付近から膨らむ方向に変形が始まる。一方、MMA 含浸重合 LDPE 試料(2)は軟化がほとんど起こらず、(3)で 40 以上で軟化が起こった。

図 13 の HDPE では、処理前後で特徴的な大きな変化がみられた。つまり、未処理のフィルム(4)では、温度の上昇とともに、大きく軟化する一方、MMA 含浸重合フィルム(5)(6)では、100 付近まで、ほとんど変形せず、100 を越えてから膨張する方向に挙動が変化した。これは、PE 鎖と PMMA 鎖が形成した IPN 構造と PMMA のガラス転移の影響によって温度上昇しても維持され、壊れにくいことを示すと考えられる。

図 14 の UHMWPE プレスフィルムでは、HDPE と全く同様の挙動を示したが、融点以上にさらに温度が上昇しても形状は 10 % 以内の変形しかなく、すぐれた形状安定傾向を示した。

図 15 の UHMWPE 一軸延伸シートでは、すでに延伸処理が施されて分子が伸びきった状態であるため、未処理のフィルム(10)では、温度上昇に対して軟化し、ピンの貫入距離は大きく変化した。MMA 含浸試料(11)(12)では、40 付近までは形状が維持されたが、融点付近の温度までの上昇過程では徐々に軟化傾向を示し、融点以上では大きく膨らんで複雑な熱変形挙動を示した。

3.2.5 含浸重合試料の熱膨張係数

表 6 に、40 , 60 , 80 , 100 における熱膨張係数をまとめたものを示す。ただし、LDPE と HDPE の 100 の熱膨張係数は融点に近いため測定していない。

図 16 ~ 図 19 に、それぞれの PE の測定温度における熱膨張係数の変化を示す。

表6 各種反応 PE の熱膨張係数

Sample	supercritical reaction		Coefficient of thermal expansion (CTE)			
	Impregnation temp. pressure time ($^{\circ}$ C) (MPa) (hrs.)	polymerization temp. pressure time ($^{\circ}$ C) (MPa) (hrs.)	40	60	80	100
1.LDPE	-	-	2.28	2.35	2.40	-
2.LDPE	40	7 24	2.80	3.22	3.54	-
3.LDPE	40	10 24	2.58	3.01	3.53	-
4.HDPE	-	-	1.69	1.89	1.84	-
5.HDPE	40	7 24	1.86	2.11	2.36	-
6.HDPE	40	10 24	1.55	1.76	1.97	-
7.UHMWPE-press	-	-	2.00	2.08	2.00	1.96
8.UHMWPE-press	40	7 24	2.14	2.42	2.65	2.91
9.UHMWPE-press	40	10 24	1.74	1.94	2.14	2.21
10.UHMWPE-sheet	-	-	0.51	0.68	0.61	-1.14
11.UHMWPE-sheet	40	7 24	0.47	0.69	0.56	-0.17
12.UHMWPE-sheet	40	10 24	0.52	0.65	0.55	-1.58

*1)LDPE : Scientific Polymer Products,INC. #042

*2)HDPE : Asahi-kasei chemicals sumtec HD F184

*3)UHMWPE : press film or sheet of UHMWPE 150M

*4)MMA : Wako Pure Chemical Industries, Ltd. analytical grade

*5)AIBN : Wako Pure Chemical Industries, Ltd. analytical grade

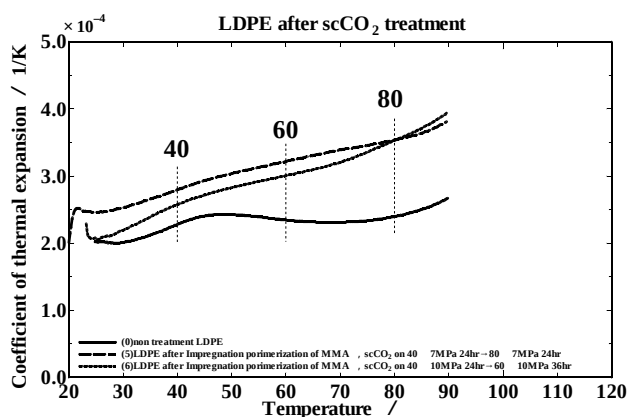


図16 LDPE の熱膨張係数

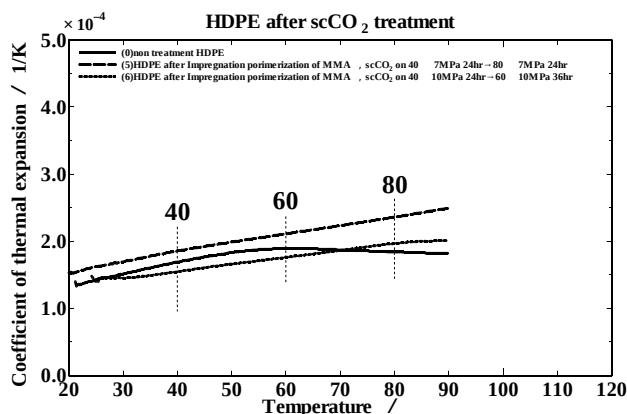


図17 HDPE の熱膨張係数

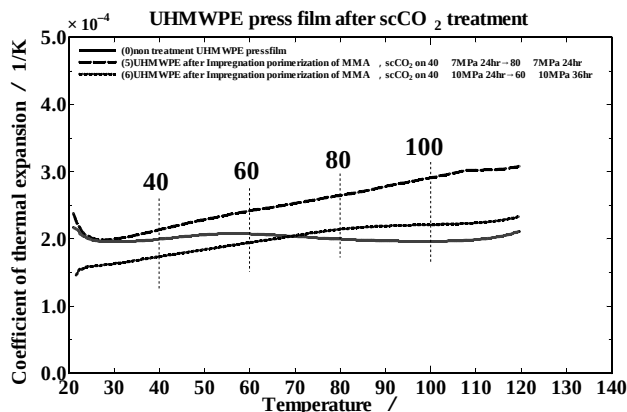


図18 UHMWPE(pf)の熱膨張係数

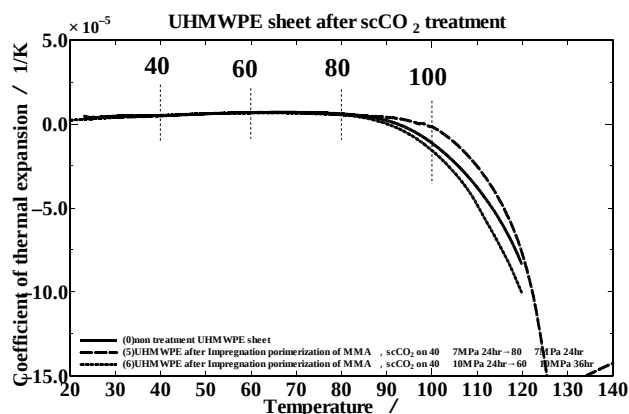


図19 UHMWPE(s)の熱膨張係数

図16のLDPEの試料(2)(3)では、全温度領域でCTEは直線的で大きくなった。これはscCO₂反応で可塑化されたためと考えられる。

一方、図17のHDPEと図18のUHMWPEでは、条件(2)の試料(6)(9)で、60 $^{\circ}$ C付近までの低温領域ではCTEは小さくなる傾向を示した。また図19のUHMWPE延伸シートでは、試料(10)(11)(12)のいずれも、90 $^{\circ}$ C付近までCTEの変化はほとんど認められなかった。

3.2.6 含浸重合試料の温度外観変化観察

MMA含浸重合前後の各ポリエチレン試料を卓上プレス上で昇温したときの外観変化の写真を示す。ただし、温度はプレス板の温度であり、試料温度ではない。

いずれのPEも、300 $^{\circ}$ C付近で黄変するまでは、MMA含浸重合前後で明らかな外観変化の違いは認められなかった。

LDPEでは、150 $^{\circ}$ C付近になると、形状は維持しているものの無色透明の溶融状態となった。

HDPEとUHMWPEでは、200 $^{\circ}$ C付近までほとんど形状変化や溶融挙動は認められなかった。

一方、UHMWPE延伸シートは120 $^{\circ}$ C付近から変形しはじめ、200 $^{\circ}$ Cで球状にかたまり、その後収縮傾向が進行した。

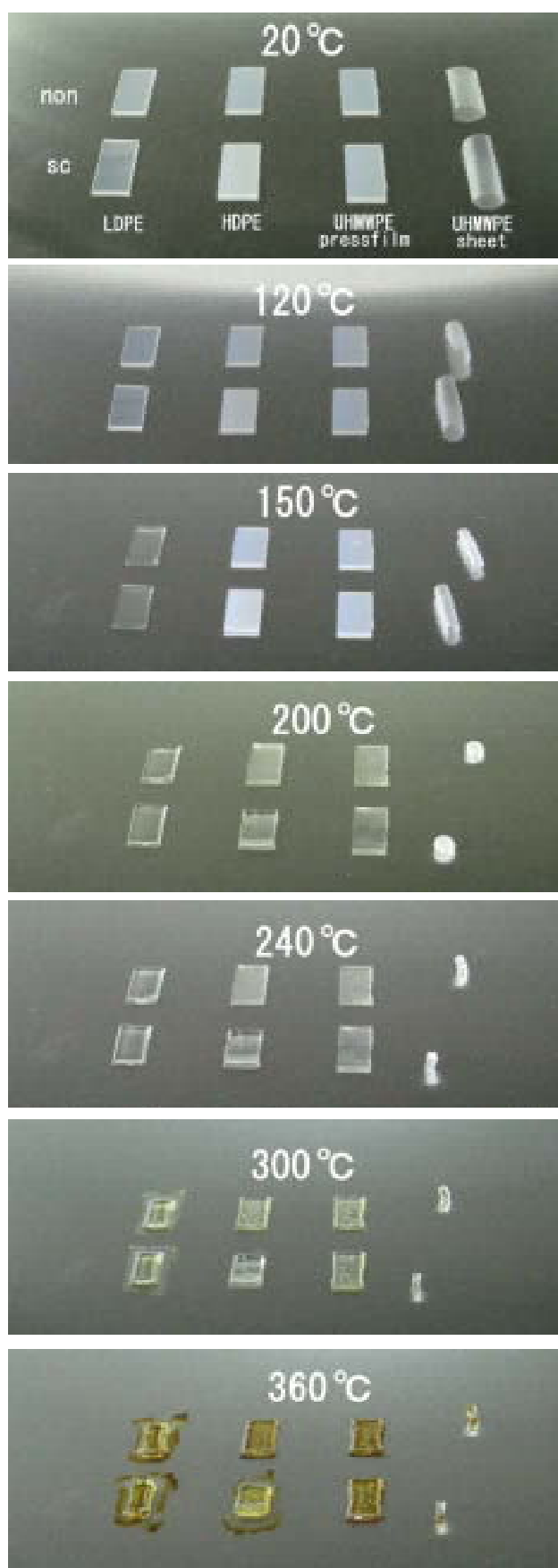


写真 各温度における外観変化

4. まとめと今後の課題

(1) scCO_2 反応によるナノシリカの複合化は、UHMWPE の引張弾性率の向上に寄与した。

(2) MMA 含浸重合フィルムは、引張弾性率と降伏応力が大幅に向上した。

(3) MMA 含浸重合フィルムの熱的、力学的物性が向上したのは、PMMA のガラス転移とブレンドしたポリマーどおしが複雑に絡み合ったネットワーク構造を形成したためと考えられる。

(4) 溶融ブレンド法に比べて、 scCO_2 含浸重合法は、省エネ・省資源のため環境に優しいグリーンプロセス技術あり、工業的にポリマーの高機能化、高性能化にきわめて有利な手法と考えられる。

(5) scCO_2 含浸重合法は、PP、PA、PET、PBT、POM、PPS、PLA などの結晶性ポリマーへの応用が考えられる。

(6) scCO_2 含浸重合法は、樹脂の膨潤含浸性の活用により、新たな機能アップなど応用が可能で、アンカー効果による表面修飾処理（撥水性、親水性、耐油性、接着性、めっき前処理、表面硬さ、抗菌性）、機能材料の注入（導電性、芳香性）、光学特性の付与が期待できる。

(7) 今後の課題として、より効果的な IPN 構造を作るための含浸条件、重合条件の検討、また、本技術を実用化する場合、成形品に適用できるか（スケールアップ）検討する必要がある。

文献

- 1) 西川茂雄, グリーンケミストリーシリーズ3, 超臨界流体の最新応用技術, 環境保全・高分子加工・各種合成反応, p.230-p.231, (株)エヌ・ティー・エス(2004)
- 2) 堀照夫, 応用期待高まる「超臨界二酸化炭素」技術の開発動向, p.77-p.82, 工業材料, Vol.55 No.2(2007).
- 3) 新田晃平, 有機-無機ハイブリッドの力学的性質, p.133-p.136, 高分子 56 巻 3 月号(2007).
- 4) 澤口孝志, 超臨界二酸化炭素流体を利用した非相溶高分子のナノコンポジット, p.5-19, ファインケミカル, Vol.34 No.8 (2005).
- 5) 中條澄, ポリマー系ナノコンポジット - 基礎から最新展開まで -, p.42-44, p.218-p.220, 工業調査会 (2003).
- 6) 中條澄, ナノコンポジットの世界, 工業調査会 (2002).
- 7) 佐古猛, 超臨界流体, アグネ承風社 (2001).
- 8) 佐古猛, 岡島いづみ, 超臨界流体のはなし, 日刊工業新聞社 (2006).

有害物質捕集高分子の開発（第5報）

環境調和技術担当 中島 啓嗣

土田 裕也

ポリビニルアルコール（PVA）/ポリアリルアミン（PAAm）ブレンド水溶液を綿糸にコーティングした試料を作製し、ポリマーの不溶化処理としての熱処理条件を検討するとともに、繰り返し試験を実施し、水系コーティング試料の耐久性について調べた。その結果、熱処理条件としては、真空中 140～150℃、2 時間が適当であることがわかり、30 回の繰り返し試験を実施した結果、若干性能は低下するものの、一定量の可逆的吸放出性は保たれることがわかった。また、ブレンドポリマーへのシリカ微粒子混合による捕集速度の向上、ブレンドポリマーの粒子化（湿式、乾式）による捕集容量の増加が見いだせた。

1. はじめに

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

一昨年度は、銅イオンを中心とした遷移金属イオンについての捕集/放出挙動について報告した⁽¹⁾。また、昨年度は、対象廃液を金メッキ処理の際に排出される廃液とし、処理コストの面で採算の難しい希薄溶液（<100ppm）からの Au 回収について検討し、既存弱イオン交換樹脂との性能比較を実施した⁽²⁾。

本年度は、引き続き対象を亜硫酸系金メッキ廃液からの Au 回収とし、スケールアップしたフィールドテストを念頭に置き、実験を進めた。一昨年度、昨年度においては実験室レベルで作製した PVA/PAAm モノフィラメントを用いた。作製方法はポリマーブレンド溶液を貧溶媒であるエタノールに押し出す方法で作製した。しかし、工業的に連続試作すると、凝固速度が遅くゲル強度が弱いため、また、アミノ基の静電作用に起因すると考

えられる粘着（接着）性のため、試料が完全に凝固する前にロールに付着して糸切れを起こし、連続的な作製が困難であった。そこで、綿糸にポリマーブレンドを固定し、繊維自身の強度を綿糸により補うことにし、また、コスト、環境面を考慮して、有機溶媒を用いない水系でのコーティング試料の作製を試みた。

ただし、モノフィラメント作製時の DMSO/水系では PVA の微結晶を架橋点とした物理ゲルが形成されるのに対し、水系ではゲル化能が低いため、DMSO/水系よりも PVA および PAAm の溶出が懸念される。

一方、捕集材において捕集速度は捕集容量とともに重要な性能であり、再生・対象物質の濃縮効率の面から放出速度も重要な因子である。昨年度の結果より、当該試料は既存の弱イオン交換樹脂と比較して、放出速度の点で優位であることがわかっている。

そこで、本年度は、水系コーティング試料について熱処理条件を再検討するとともに、繰り返し試験を実施し、耐久性について調べた。更なる高機能化として吸着速度の向上を狙い、試料の形状についても検討した。

2. 実験

2. 1 水系コーティング試料

2. 1. 1 試薬

PVA は重合度 2000、けん化度 98mol % 以上の試薬(和光純薬工業株)を用い、EVOH は E171、L171、F171(株クラレ)を用いた。PAAm は分子量約 15000、塩酸塩型の 20wt%水溶液(日東紡績株)を用いた。シリカ微粒子にはニップジェル AZ-204(日本シリカ工業株)を用いた。金メッキ液は亜硫酸系のものを使用し、純水により適宜希釈して用いた。その他の試薬は特級の市販品をそのまま使用した。

2. 1. 2 試料

蒸留水に PVA を加え、90℃で加熱・攪拌することにより PVA 水溶液を得た。これに PAAm 水溶液を添加し、PVA/PAAm ブレンド水溶液を作製した。この水溶液に綿糸を浸漬・乾燥しコーティング試料を熊谷ファイバース(高島市)の協力により作製した(PVA/PAAm=100/10、総コーティング量 : 10.6wt%)。

溶出試験に用いた試料は、真空乾燥機中で加熱処理を行った。処理温度は 100~180℃、処理時間は 0.5~3 時間とした。

耐久性試験に用いた試料の熱処理条件は真空乾燥機中、150℃、6 時間とした。

PVA/PAAm コーティング試料のホルマール化については、100mL ビーカーに水 60mL、濃硫酸 6.6mL、無水硫酸ナトリウム 12g、20wt% ホルマリン溶液 11.4mL を順に加えたものに、熱処理(真空中、120~170℃、2 時間)した PVA/PAAm コーティング試料を浸漬させ、10 分後に浴温を 60℃にし、1 時間静置した。その後、試料を取りだし、純水で洗浄後、乾燥してホルマール化した PVA/PAAm コーティング試料を試験試料として用い、メッキ液中の Au 捕集試験を行った。

シリカ微粒子含有 PVA/PAAm コーティング試料については、PVA 水溶液に PVA 量に対し 10wt%の PAAm を含む水溶液を添加後、シリカ微粒子を適量加えスターラーで攪拌し、この懸濁溶液を綿糸にコーティングし、乾燥させたものを試料として用

いて Au 捕集試験を行った。

PVA/PAAm 粒子(ペレット)については、PVA の DMSO/水混合溶媒に PVA 量に対し 10wt%の PAAm を含む水溶液を添加後、エタノール中に滴下する方法(湿式法)と、PVA 系熱可塑性樹脂である EVOH と EVOH 量に対し 10wt%量の PAAm を混練(プラスチック成形機(株東洋精機製作所)後、粉碎器(株ホーライ)でペレット化する方法(乾式法)により作製したものを試料として用いて Au 捕集試験を行った。比較サンプルとして、強イオン性陰イオン交換樹脂(ダイアイオン(SA10A)三菱化学株)を用いた。

2. 1. 3 溶出試験・評価

PVA/PAAm コーティング試料 500mg を蒸留水 100mL 中で一昼夜浸漬・振とうし、操作前後の試料の絶乾重量を電子天秤で秤量して重量減少量を、また、試料を取り出した後の溶液を全有機体炭素計(TOC、TOC-5000A(株島津製作所))で測定することにより溶出量を計算した。

Au 捕集性の評価には、亜硫酸系金メッキ液(C_{Au} = 約 1wt%)を蒸留水で 100 倍に希釈した水溶液に HCl aq. を適宜添加して pH 約 5 に調整したものを疑似廃液として用いた。この Au 模擬廃液 40mL にブレンド試料 100mg を浸漬し、24 時間経過後に試料を取り出して浸漬前後の Au 濃度を高周波プラズマ発光分析(ICP、ULTIMA2(株堀場製作所))で測定した。

2. 1. 4 耐久性試験・評価

次の ~ の操作を 1 サイクルとし、30 サイクル試験を繰り返した際の捕集・放出性能の変化を調べた。試料は 100mg とした。

[捕集操作] Au 水溶液 100mL に 24 時間浸漬

[放出操作] 0.1N NaOH aq. 100mL に 10 分間浸漬

[再生操作] 0.01N HCl aq. に 1 時間浸漬

3．結果及び考察

3．1 水系コーティング試料

3．1．1 熱処理条件の検討

ブレンドモノフィラメントの不溶化処理として用いた熱処理を水系コーティング試料について適用し、最適熱処理条件について検討した。

各熱処理温度における水系コーティング試料の溶出操作後の重量変化および溶出液のTOC測定結果をFig.1およびFig.2に示す。熱処理温度140

以上で重量およびTOCともに急激な減少が見られ、熱処理によりポリマーの溶出が抑制されていることがわかる。また、熱処理時間については、2時間以上の熱処理が不溶化処理としては効果的であることがわかった。

一方、熱処理条件のAu捕集性に及ぼす影響について調べたところ、熱処理温度150以上、熱

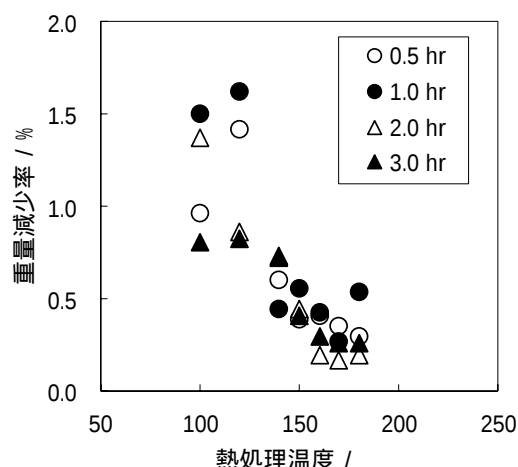


Fig.1 試料の重量減少の及ぼす熱処理温度の影響

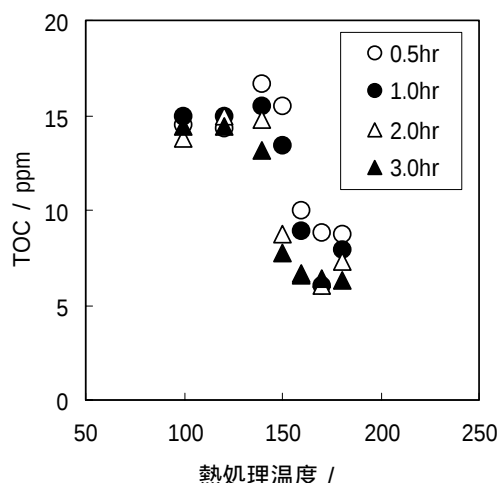


Fig.2 溶出量に及ぼす熱処理温度の影響

処理時間 2 時間以上で捕集性能が低下した (Fig.3)。真空中における高温での熱処理では、空气中で熱処理した場合と同様に、試料は褐色に変色したことから、酸化劣化が起きているものと推察される。

以上のことから、水系コーティング試料の熱処理条件は140～150℃、2時間が適当であるといえる。また、熱処理条件の最適化には、溶出試験だけでは不十分であり、吸着評価を実施する必要があることがわかった。

3．1．2

先にも述べたとおり、水系コーティング試料のPVA不溶化処理として行う熱処理により、試料の一部が変色することが確認された。これは樹脂の劣化(主に酸化)に伴うものであると考えられる。そこで、化学処理(ホルマール化)によるPVA不溶化を行い、捕集性への影響を検討した。結果をFig.4に示す。熱処理を行わず、ホルマール化処理だけした場合、ほとんどAuの捕集は起こらなかった。一方、熱処理後にホルマール化処理した試料については一定の捕集性が確認され、その量は処理温度が高いほど、大きい値を示した。しかし、熱処理のみを行った試料(150℃、2時間)においては、7 mg/g程度の捕集量が確認されており、ホルマール化を施した試料については、いずれの場合においてもそれを下回る捕集量となった。これは、ホルマール化によって試料の疎水性が強ま

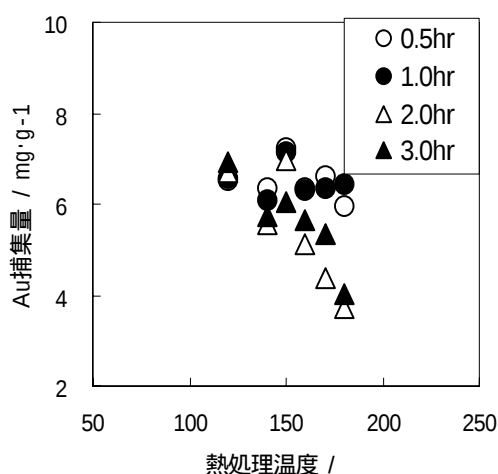


Fig.3 Au捕集性に及ぼす熱処理温度の影響

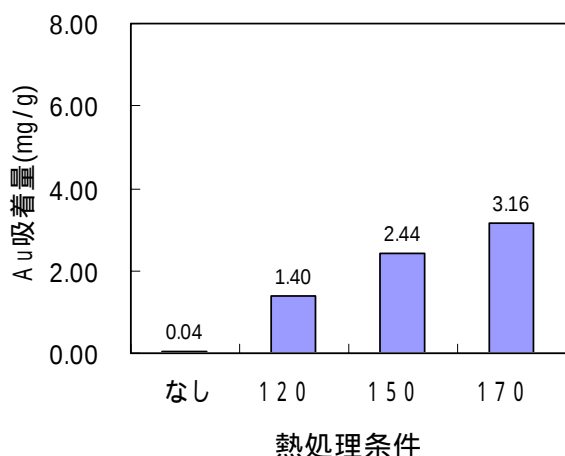


Fig.4 熱処理後にホルマール化した試料の Au 吸着性能

り、Au イオンを含む水溶液が浸透しにくくなったためであると考えられる。この結果より、ホルマール化は、熱処理の代わりになる不溶化処理としては適さないと考えられる。

3.1.2 耐久性評価

繰り返し操作を 30 サイクル行った際の捕集量および放出量の結果を Fig.5 に、放出率 (=放出量/捕集量) を Fig.6 示す。捕集量は、初期値 (約 10mg/g) から徐々に増加し、サイクル数 5 回以上でほぼ一定 (約 15mg/g) となった。一方、放出量は、ほぼ一定値を示した。これらの変化は放出率のグラフ (Fig.6) を見ると顕著に現れており、初期は良好な値が得られているものの、5 回以上になると放出率は約 50% で一定値を示し、その後の低下はみられなかった。

また、繰り返し操作を実施することにより、試料が赤色に着色した。これは試料内部に表面プラズモン吸収を示す金属 Au ナノ粒子が生じていることを示唆している。サイクル数 5~10 回程度までは徐々に色が濃厚になり、その後、大きな外観変化は観察されなかった。

以上のことから、吸放出操作を繰り返すことにより、試料中に金属 Au ナノ粒子が生じ、その金属ナノ粒子の核成長による pH 不可逆性の吸着と、アミノ基による pH 可逆性を有する吸着の二通りの吸着が起こっていると考えられる。したがっ

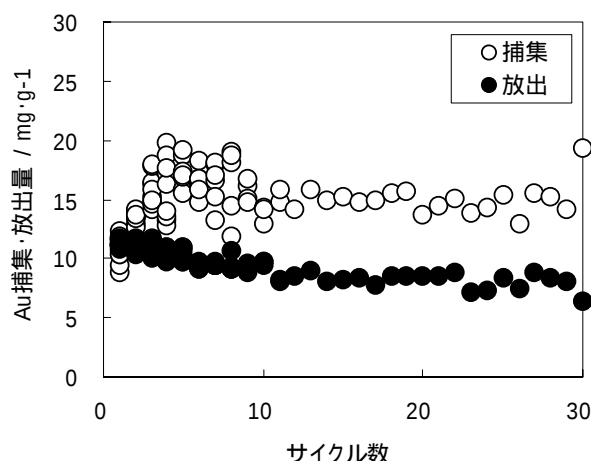


Fig.5 サイクル試験における捕集量及び放出量変化

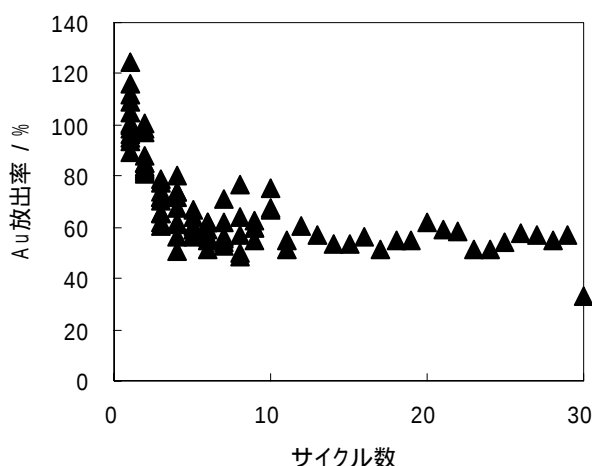


Fig.6 サイクル試験における放出率変化

て、当該試料を吸着材として用いる際は、放出液として得られる Au 濃縮液と吸着材を燃焼した際の残渣末としての二通りの回収方法を検討する必要があると考えられる。

3.2 捕集性能向上について

3.2.1 捕集速度について

本研究で用いている PVA/PAAm ブレンド試料では、樹脂表面と樹脂内部で捕集が起こるため、金属溶液が樹脂内部に浸透する速度が捕集速度に大きく影響を与えるものと予想される。水系コーティング試料においても、コーティング厚は非常に薄いものの、少なからず同様の影響があると考えられる。そこで、表面積を増加させることにより、初期の接触面積の増加と樹脂内への浸透が起こりやすくなるために吸着速度の向上が期待で

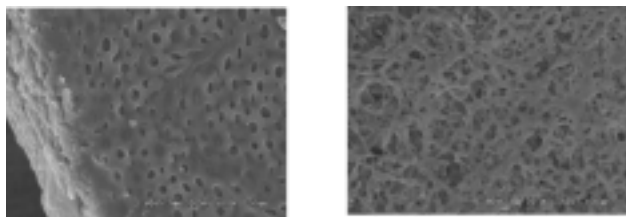


Fig.7 水溶性物質による多孔質化 左：PEG 右：流動パラフィン

きると考え、コーティングされている樹脂自体の多孔質化を検討した。

PVA 水溶液に適量の水溶性物質を溶解・混合させ、乾燥固化後に熱処理により PVA を不溶化させた。これを水に浸漬させて水溶性物質を除去することにより多孔質化を試みた。水溶性物質として、ポリエチレングリコール (PEG) と、ノニオン性界面活性剤により乳化された流動パラフィンを用いた。得られた PVA フィルムの SEM 写真を Fig.7 に示す。どちらにおいても良好な多孔質状になることが確認できた。続いて、同様の方法で作製した PVA 水溶液を綿糸にコーティングし、乾燥後に水に浸漬して水溶性物質を除去することにより多孔質化を試みた。その結果、PEG、流動パラフィンのどちらにおいても表面に多孔質形状が確認できなかった。

多孔質化による表面積の増加検討の他に、シリカ微粒子を用いた検討を行った。PVA/PAAm ブレンドポリマー中に適量のシリカ粒子を含むことで、空隙ができ、その効果により表面積を増加させようと考えた。本研究に用いたシリカ微粒子は、ナノメートル (nm) サイズの一次粒子とこれらが凝集したマイクロメートル (μm) サイズの二次粒子により成るものであり、その表面は親水化処理されているものを用いた。

予備実験として、PVA とシリカ粒子を 7:3、5:5、3:7 の割合 (重量比) で混合・攪拌し、その懸濁液をガラスシャーレ上に塗布し乾燥させ、それぞれを A、B、C とした。その結果、A と B のサンプルは白色のフィルム状として得られたが、C のサンプルは非常に脆く、フィルム状にはならなかった。A と B について、接触角計 (DropMaster DM300



Fig.8 接触角測定結果；左からそれぞれ PVA：シリカ = 10:0、7:3、5:5

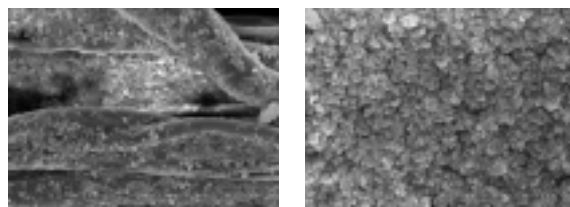


Fig.9 含シリカブレンドポリマー (PVA：シリカ = 5:5) コーティング綿糸表面の SEM 写真

：協和界面科学㈱) にて、水の濡れ性評価を行った。その結果を Fig.8 に示す。シリカ粒子を含まない場合の接触角が 72° であるのに対し、7:3 の割合でシリカ粒子を含む場合は 41° 、5:5 で含む場合については 5° と非常に小さい値となった。これは、シリカ粒子を十分に含むことにより、フィルム中に微細な空隙ができ、毛細管現象により、水が浸透しやすくなったためであると思われる。

次に、5:5 の割合でシリカ粒子を含む懸濁液を調整し、綿糸へのコーティングを行った。乾燥後に得られた繊維は柔軟性を維持しており、樹脂分やシリカ粒子が剥離することはなかった。SEM により表面観察を行ったところ、綿糸表面にシリカを含むブレンドポリマーが均一にコーティングされ、多孔質状になっていることが確認された (Fig.9)。

この含シリカ粒子コーティング試料を用い、亜硫酸系金メッキ液からの Au 捕集速度試験を行った。その結果を Fig.10 に示す。シリカ粒子を含む試料 (■) は、シリカ粒子を含まない試料 (●) に比べて、速やかに Au が捕集されていることが見て取れる。この結果から、表面積が大きくなることにより、水溶液中の Au イオン捕集効率が向上し、捕集速度が大きくなったと考えられる。また、試験後の試料を再生し、再び捕集試験に用いたところ、その吸着速度は更に大きくなった

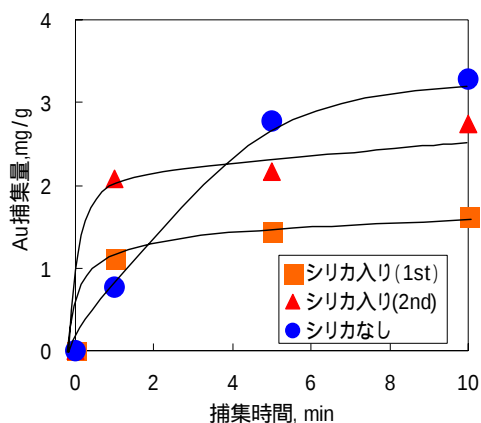


Fig. 10 水系コーティング試料にシリカ微粒子を含む試料と含まない試料における、メッキ液からの Au 捕集時の捕集時間と捕集量の関係；初期濃度 10ppm

(▲)。これは、本コーティング試料をアルカリ水溶液により再生を行った際に、シリカ粒子が脆化もしくは溶出したことにより、新たな捕集サイトの表面化したため、あるいは表面積が増加したためと考えているが、その詳細については今後検討を行う予定である。また、捕集が平衡に達したときの飽和捕集量を比較すると、シリカ粒子を含む場合、その値は 3.8 mg/g であり、シリカ粒子を含まない場合 (7.2 mg/g) と比べて小さくなった。これは、PVA と等量のシリカ粒子を含むため、コーティング試料あたりの PVA/PAAm 量が少なくなったため (絶対量の違い) であると思われる。

3.2.2 捕集容量について

先にも述べた通り、PVA/PAAm ブレンド試料では、表面と内部で捕集が起こるため、水系コーティング試料における捕集容量はコーティング量に比例的に増加すると考えられる。したがって、水系コーティング試料は、捕集に寄与しない部分 (繊維) を多く含むため、ブレンドポリマーのみから成る捕集材であれば、捕集容量を増加させることができると予想される。しかし、我々のこれまでの研究において、PVA 系のモノフィラ成形には技術的課題が多く、PVA/PAAm ブレンドのモノフィラを作製することができなかった。そこで本研究では、粒子化 (ペレット化) について検討した。方法としては、湿式法と乾式法の二法により行っ



Fig. 11 湿式法による粒子状サンプル



Fig. 12 乾式法によるサンプル 左：EVOH のみから得たサンプル 右：PVA/PAAm ブレンドで得たサンプル

た。

湿式法として、PAAm を含む PVA の DMSO/H₂O 混合溶液を冷エタノール中に滴下することにより、粒子を作製することができ、溶液の吐出口の径により、得られる粒子の径をコントロールできることがわかった。最適条件により滴下することにより Fig. 11 に示されるような、平均粒径 1 μm 程度 (熱処理後) の球状のサンプルが得られた。

乾式法として、PVA 系熱可塑性樹脂であるエバールに PAAm を混練し、その後プラスチック粉碎器により粉碎してペレット状のサンプルを得た。得られたサンプルの粒径は様々であり、100 μm ~ 3mm であった (Fig. 12)。

両方法により得られたサンプルについて、Au 捕集試験を行った結果を Fig. 13 および Fig. 14 に示す。Au 初期濃度が 10ppm、100ppm のどちらの場合も、湿式、乾式の両サンプルは、水系コーティング試料に比べて大きい捕集容量を示した。また、イオン交換樹脂との吸着量を比較すると、Au 初期濃度が高い場合では性能は劣るものの (Fig. 14)、Au 初期濃度が低濃度時には、イオン交換樹脂に匹敵する捕集特性を有することがわかった (Fig. 13)。詳細については今後調べていく必要

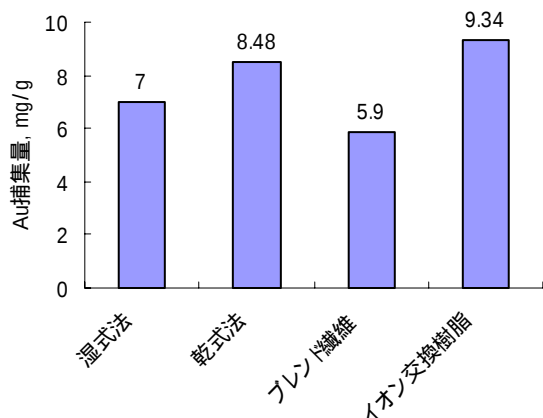


Fig.13 Au 初期濃度 10ppm における捕集量

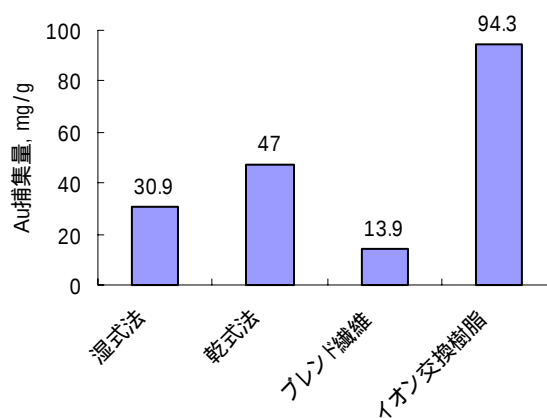


Fig.14 Au 初期濃度 100ppm における捕集量

があるが、対象廃液によっては既存イオン交換樹脂との代替使用の可能性が示唆された。

4. まとめ

ポリビニルアルコール (PVA) / ポリアリルアミン (PAAm) ブレンド水溶液を綿糸にコーティングした試料を作製し、ポリマーの不溶化処理としての熱処理条件を検討するとともに、繰り返し試験を実施し、水系コーティング試料の耐久性について調べた。その結果、熱処理条件としては、真空中 140 ~ 150 ℃、2 時間が適当であることがわかり、30 回の繰り返し試験を実施した結果、若干性能は低下するものの、一定量の可逆的吸放出性は保たれることがわかった。また、ブレンドポリマーへのシリカ微粒子混合による捕集速度の向上、ブレンドポリマーの粒子化(湿式、乾式)による捕集容量の増加が見いだせた。

なお、本研究は滋賀県地域結集型共同研究の一環として取り組んだ。

謝辞

大阪大学大学院青島貞人先生、金岡鐘局先生のご指導に感謝します。

参考文献

- (1) 中島啓嗣、滋賀県工業技術総合センター 研究報告 (2005)
- (2) 中島啓嗣、滋賀県東北部工業センター 研究報告書 (平成 18 年)

導電性素材の開発研究

(導電性素材の加工技術の検討)

繊維・高分子担当 谷村 泰宏

電磁波シールド用導電性素材の開発について検討した。その結果繊維を細くしメッキ加工を施すことで、剥離の問題解決の可能性や、電磁波シールド性能向上の可能性が得られた。

1. はじめに

樹脂を用いた導電素材に関連し、Fig.1 に示すように導電性繊維にはそれぞれ特徴があり、企業では改良すべく多くの商品開発が行われている。導電性能や取り扱いに関する問題等、まだ数多くの課題があり、課題について解決すべく以下の研究開発を行った。

Fig.1 導電性繊維の特徴

	金属繊維	メッキ繊維	導電ファイバー 繊維	導電ポリマー 被膜繊維
導電性	◎	◎	△	×
扱い	×	×	○	△
曲げ 摩擦性	×	×	○	△

(◎:良い、○:少し良い、△:良くない、×:悪い)

2. シールド導電繊維の開発

現在シールド繊維は、金属やメッキ繊維が主流である。これは、電磁波を吸収するには、導電性に伴い向上するためで、高導電性の銀や、銅メッキが主流となっている。

ただし、メッキ繊維は対摩擦性能や、曲げ性能に対し、剥離の問題がある。

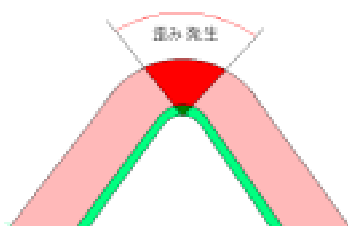


Fig.1 メッキの歪み

メッキの歪みは同じ曲げを行っても、繊維の太

さによって歪みの発生に違いが生じると考える。太い繊維では大きな歪みを発生し、細い繊維では小さな歪みとなり、細い繊維ではメッキの剥離に対し効果が期待できる。

2-1 試験方法

入手可能な繊維直径の違うポリエステル繊維を用い、筒編み後メッキ処理を行い、導電性の測定を行った。

	A	B	C
フィラメント直径 (um)	25	13	5

Fig.2 試料ポリエステル繊維の直径

2-2. 試料作成

太さの違う繊維 3 種類について、1 口筒編機 CR-B (小池機械製作所) を用い筒編みを行い試料を作成し、無電解銅メッキを下記条件で行った。

今回用いたメッキ液等の関連薬剤は、奥野製薬工業 (株) のものを用いた。

ポリエステルのメッキ加工は、通常は前処理として高濃度アルカリで表面処理を行うが、繊度が細いため処理が微妙であり、今回はエースクリーンでの前処理のみ行った。



Fig.3 筒編み機

化学メッキ処理工程



2-3. 導電性測定

筒編みしメッキした試料を、幅 15mm、厚み 0.2mm の銅電極を、間隔 10mm に平行に配置し、その電極間の抵抗を測定した。

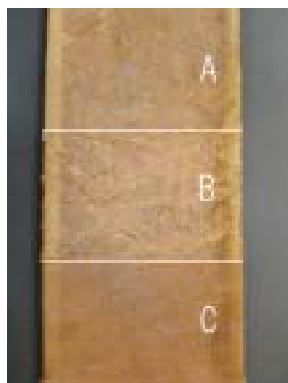


Fig.4 メッキ加工試料



Fig.5 電極

2-4. 導電性結果

		A	B	C
抵抗 (Ω)	ウェル	0.25	0.33	0.07
	コース	0.12	0.18	0.041

Fig.6 メッキ処理布による抵抗

どの試料においてもウェルよりコース方向が抵抗値が低い結果となった。これはニットの構造による、繊維どうしの接触抵抗の違いが影響しているものとする。

織度については、AとBはほぼ同じレベルの抵抗値であるが、CにおいてはA・Bに比べかなり低い値で、当初のねらい通りの結果となった。

2-5. 剥離テスト

テープによる簡易な剥離テストを行った。

市販のセロハンテープで、メッキ加工布の上から指の腹で強く押しつけ、剥離の確認を行った。

その結果A・Bにおいては多くの剥離が認められた。しかし、Cにおいては目立った剥離が見受けられなかった。

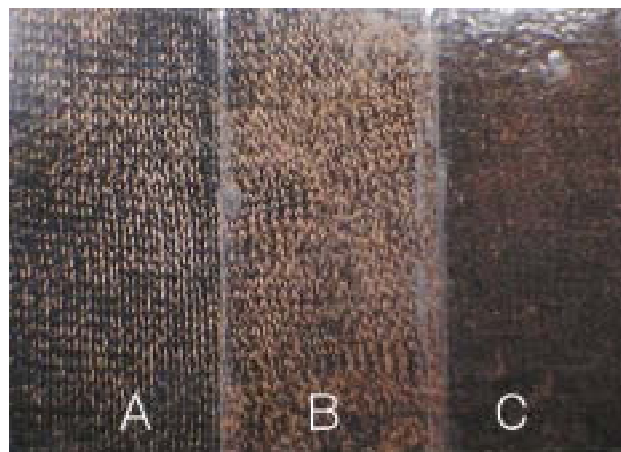


Fig.7 剥離試験

2-6. 結果

細繊維を用いることで、導電性が増大する傾向が認められ、耐剥離性能が向上する結果が得られ、メッキによる高導電性繊維（電磁波シールド繊維）の開発において、繊維の細繊維化は、有効な手段と考える。

3. まとめ

以上の結果から、「電磁波シールド繊維」用途において、織度を操作することで高機能化される可能性が見出された。

今後実用化に向け、開発が出来ればと考えている。

高付加価値テキスタイルの開発支援

繊維・高分子担当 小谷 麻理

地域産業は生産効率や製品品質を高めるだけでは競争に勝てない状況にある。このような時期こそ地域産業の伝統と信頼。その地域の自然と生活から剥ぐくみ伝承してきた技術を活用する事により、オリジナル性に優れ、技術、品質、デザイン性の高い付加価値製品を開発しなければならない。

1. はじめに

地域産業における高付加価値とはどのようなモノであろうか。トレンド情報や新技術をだけを追いかける事は、地域の特性や技術の伝承を薄らげてしまっていないであろうか。

差別化、高付加価値を唱える中、本当にその地域、企業にしか提案出来ないモノとは何なのか、企画から製造、提案を通して自分たちの特色、価値について検証した。

2. 内容

「滋賀らしさ」を活かした製品開発、提案

1) 湖東繊維工業(協)に技術移転し、取り組んでいる「滋賀の色」の活用編として、びわ湖の画像からインスピレーションした「ブルー」を企画した。

このテーマは、同組合に滋賀県らしい製品開発のアイデアとして提案した。「らしさ」を表現するためには、地域の特色(県内で開催されるイベント等も含む)トレンド(色柄の流行だけでなく、容器包装リサイクル法の施行や情勢が生みだすトレンド)。そして、取り組む企業の状況等を考慮し、鞆「マイバッグ」の作成を行った。

「マイバッグ」の作成は、滋賀県立大学(准教授 森下あおい)にデザイン、縫製等の作成、指導を依頼し、産官学の共同研究により2つのデザインを決定。各企業がそれぞれ「びわ湖ブルー」のテクスチャにてマイバッグを作成した。これらの製品は全国からの来県者が期待できる「全国豊かな海づくり大会」の期間に併せ、展示発表し、ディ

スプレイに置いても「びわ湖」「環境」「産地素材(らしさ)」を考慮し、モノにも展示にもストーリー(理由)を持たせる事により価値を高め、「魅せる」展示を行った。

「マイバッグ」は東京インターナショナルギフトショーで発表した他、モニターテストを経て5月下旬に販売を行う予定である。



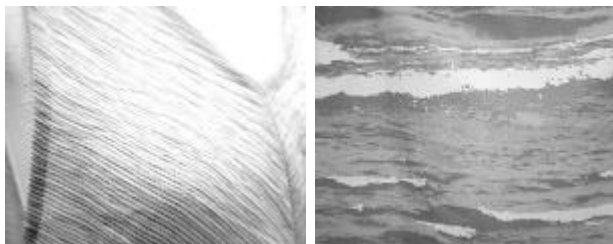
＜滋賀の色プロジェクト2 びわ湖ブルー展

2007.11.6~11.11 コラボしが21(大津市)＞

2) 企業の協力を得て製品開発プロセスの検討を行った。素材(織物)だけを企画(デザイン)するのではなく、企業担当者、服飾デザイナー(パタンナー)とのミーティングを行いながら「滋賀

らしさ」、産地（素材）の特徴、それを表現する為の色柄。さらに、使用するシーンを想定した生地作り、提案用試作品の作成を行った。

通常の生産活動とは異なる様々な情報、技術を持つメンバー（人材）がブレインストーミングを行う事で、実人数以上のアイデアが出るだけでなく、個々の創造性を高め、完成度の高い、付加価値製品となった。

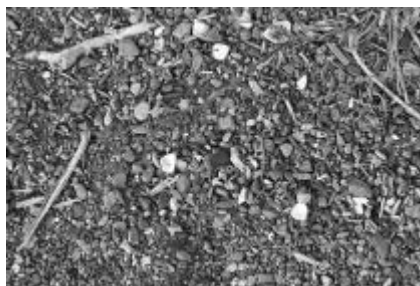


< 滋賀の特色（素材・デザイン）を活かした試作製品 >

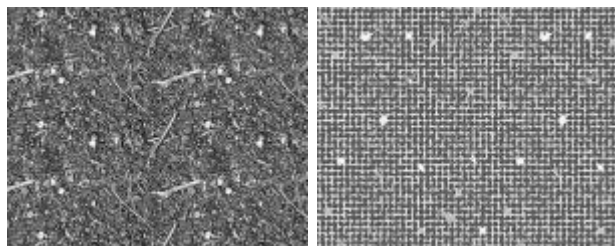
3）テキスタイルデザインの作成

当センターのデザインシステム(大判プリンタ)を活用して、上記と同じびわ湖ブルーをテーマにしたテキスタイルデザインの作成を行った。

今回は「色」の抽出だけにこだわらず、画像の持つ（その現場）の雰囲気や印象となる、部分をデザインに活用した。これらのデザインの中から、数点をマイバッグや企業との試作製品の作成に使用した。



< 画像：浜石 >



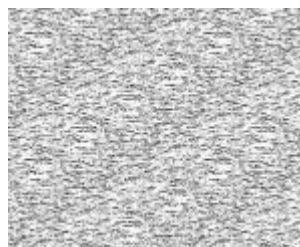
< テクスチャ：(大判プリンタ出力、綿ブロード)：浜石 >



< 試作製品：マイバッグ浜石 >



< 画像：波 >



< テクスチャ：(大判プリンタ出力、綿ブロード)：波と試作製品 >



3．まとめ

アイデアデザインから試織、今回は販売を最終目的にした取り組みを行った。地域組合等の集団単位で製品を企画、販売するには様々な課題がある。しかし、地域の特性を活かしたモノ作りを推進する場合、個々の企業や担当者が単独で行ってしまうと、その価値（ストーリー）が弱まってしまう。

地域産業からの提案、発信にはやはりその製品に関わる、ヒト・モノ・コトの連携が必要であり、これらをいかに有効に活用出来るかで、その価値は大きく変わる。

鉛フリー銅合金鋳物「ビワライト」の研究開発

機械電子・金属材料担当 阿部弘幸
滋賀バルブ協同組合
関西大学工学部

産学官で共同開発した鉛フリー銅合金「ビワライト」が平成19年5月に特許成立し、その普及に向けた各種試験を継続中である。硫黄の成分範囲については、概ね0.5%以下が好ましく、60日に及ぶ通水試験でも、不具合は生じなかった。

1. はじめに

CAC406を代表とする青銅鋳物は、鉛を含有（約5wt%）するが故に、鋳造性が良く、快削性や機械的性質にも優れている。しかし、水道法の改正による水道資機材からの鉛溶出の規制やRoHS/ELV規制などにより、鉛の含有規制はグローバル化の様相を呈している。彦根バルブ産地でも、鉛フリー化材料の開発・採用が熱望されていた。滋賀バルブ協同組合が事業主体となり、関西大学と当所の産官学で開発を進めてきた鉛フリー銅合金「ビワライト」は、平成19年5月に特許認定され、その普及が急務となっている。特に、採用希望企業からもJIS化の担保が求められるケースが多く、本報告では、JIS化試験の一部を報告する。



写真1. 開発した「ビワライト」

2. 実験と考察

2-1. 硫黄を変化させた時の物性変化

ビワライトの核心技術である銅合金中への硫黄化合物の球状分散について、硫黄の含有量を0.3～0.7%に変化させた時の機械的性質（引張

強さ、伸び）について検討した。引張試験は、JISの4号試験片を万能試験機（島津AG-250KNG）にて試験した。その際の、試験片の成分範囲を表1に示す。

表1. ビワライトの試験片の主な組成範囲

Sn	Zn	Ni	S
3 %	2 %	1 %	0.3 ~ 0.7 %

含有硫黄を変化させた時の引張強さと伸びの関係を図1に示す。引張強さと伸びは概ね正の相関を示した。青銅鋳物6種（CAC406）の規格値で、引張強さ195（N/mm²）以上、伸びは15%以上となっており、この規格値をビワライトの目安とすると、硫黄が0.5%以下の時に

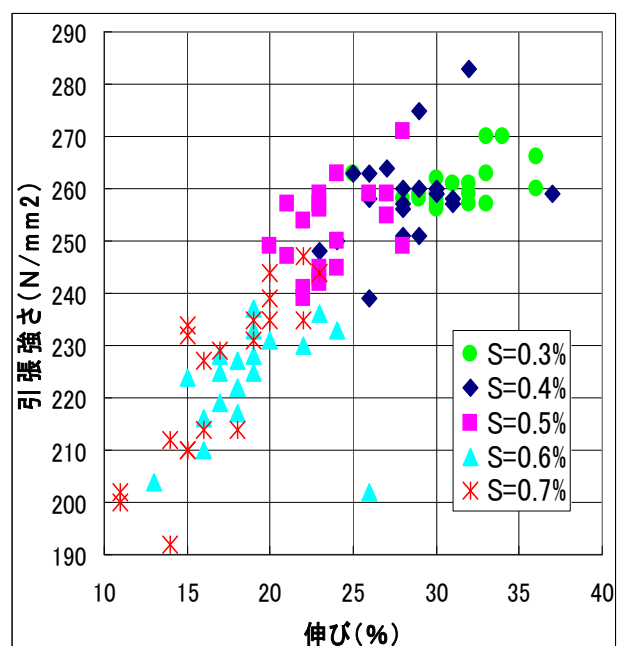


図1. 硫黄を変化させた時の強度と伸びの関係

安定的に規格をクリアーしていることが分かる。
試験の範囲内では、硫黄が多くなると、引張強さと伸びとが大きくなる傾向にあることがわかる。

2-2. 通水試験

彦根産地で生産される玉型弁（写真2）をビワライトで製造し、バルブ半開（45度）の状態で



写真2. ビワライト製玉型弁

水道水を室温にて60日間連続循環通水（20L／分、写真3）し、外観漏れと内部腐食を目視確認したが異常は見あたらなかった。その際、CAC406製の同バルブでも比較確認した。



写真3. ビワライト製玉型弁の通水試験

3. まとめ

ビワライトに関するJIS化試験や技術資料のための各種試験は、現在、継続中であるが、本報では、成分範囲の確定作業の一部の結果と機能性試験の一つである通水試験を報告した。現段階では、実用に耐える品質を概ね確認している。

パルス通電焼結法によるフェライト系通信素子の開発

機械電子・金属材料担当 木村 昌彦

1．目的

携帯電話に代表される移動体通信がめざましく発展している今日、これらの電子回路に用いられる通信用素子も高機能化が求められている。

そこで、これらの素子を形成する材料に着目し、これまでパルス通電焼結法において、従来法より短時間で焼結できる方法を試みてきた。その結果、焼結時間は数10分で可能なことが分かったが、さらに特性を向上させるために、焼結中のチャンバー内雰囲気や磁気特性の評価法の検討を行った。

2．内容

目標材料YIGフェライトの出発原料は複数の酸化物から成るが、真空焼結の過程で還元反応がおき、酸素欠損が生じてしまう。これを抑制するため、チャンバー内雰囲気をガス置換することを試みた。

ここでは、焼結雰囲気を不活性ガスのArとし、チャンバー内圧0.2kgf/cm²、流量：22NL/minでフローさせた。

また、磁気特性評価方法をインピーダンスアナライザによる複素透磁率によるものとし、角形比との相関を調べた。

3．結果

(1)Arガス中での焼結

焼結昇温前の室温状態でAr置換させて材料作製した場合、出発原料である混合粉体中に空気が残留しており、これが焼結体中の空孔となる。また、昇温の最初からAr置換しておくと、残留水分や助剤成分が抜けきらず、これが磁気特性に悪影響を与えるものと考えられる。

この場合も、空気雰囲気でアニール処理をすると磁気特性が向上することが確認できた。ただし、アニール温度は1623K付近が良く、1723Kまで上げると、粒成長が進んでしまい、磁気特性は悪くなる。これは比重の変化にも現れる。

(2)焼結体の磁性材料としての評価

通常、磁性材料の特性評価をする場合、リング状の試料に数10ターンの2種類のコイルを巻いて、これらの磁気結合の度合いから求めるのが一般的である。

本報告では、試料に巻線を施さず直接測定器に装着して測定を行った。材料の複素透磁率からtan δ を評価すると10MHzあたりまでは良好な値を保持していることが分かり、これはHF帯域レーダーで広域の観測に適用できる。

4．今後の課題

Ar置換する場合、873K付近までは真空に引いておき、余分な気体成分が排出されてから行った方が良くと考えられるので、この検証が必要である。

アニール処理において、粒成長がもたらす弊害と酸素供給の特性改善の分岐点を見極める必要がある。

セルロース系廃棄物を原料とするエタノール発酵の可能性調査

環境調和技術担当 松 本 正

近年、地球温暖化、原油の枯渇、原油価格の高騰等により世界的にバイオエタノールが注目を集めており、これを生産するためにトウモロコシ等の穀物が大量に消費され穀物の価格が高騰している。本研究ではバイオエタノールの新たな原料として琵琶湖に繁殖する水草の可能性を検討するため、コカナダモおよびオオカナダモに種々の条件で工業用セルラーゼを反応させ、遊離する還元糖量およびグルコース量を測定した。その結果、酵素濃度 1 % において 30 時間の反応で、両試料ともに還元糖約 50mM、グルコース約 20mM が遊離しバイオエタノールの原料となる可能性が示唆された。遊離した糖類のほとんどはグルコースおよびセロビオースであった。前処理としてオゾン処理や希硫酸処理を施すと遊離糖類の濃度が増加することがわかった。

1. はじめに

近年、地球温暖化現象など地球レベルでの環境問題がクローズアップされるとともに、化石燃料の枯渇や価格の急激な高騰が問題になっている。石油資源はエネルギーとともにプラスチック等各種化学製品の原料となっているため、人類が豊かな生活を続けるためには石油資源は出きる限りセーブしていく必要がある。このため、環境に優しく、地域の特性を活かしたりサイクル可能な代替エネルギーの開発が急務になっている。このため、世界的にバイオエタノールが注目を集めており、これを生産するためにトウモロコシ等の穀物が大量に消費され、穀物の価格が高騰している。食品原料の多くを輸入に頼る我が国においては、食品の原料である穀物を用いて燃料を製造することは、食品の安定供給の面からも避けるべき事項であり、バイオエタノールの原料として新たな未利用バイオマス資源を探索する必要がある。

一方、本県県土の六分の一を占める琵琶湖では、近年、コカナダモやオオカナダモ等の水草が繁茂し、景観の悪化を招くとともに船の運航や漁業の妨げになっており、定期的な除去が必要になっている。別の見方をすれば琵琶湖の水草は、窒素やリン等の元素を含む栄養塩類を吸収して水質の浄

化に貢献しているとも考えられ、この場合も吸収した栄養塩類が再び溶出しないよう定期的に取り除くことが必要である。このため（主に前者の理由により）、琵琶湖では定期的に水草の刈り取り事業が行われているが、刈り取られた水草の大半は廃棄物となっておりその利用途の開発が望まれている。そこで、本開発においては地域未利用バイオマス資源としてその活用が囑望されている琵琶湖の水草に着目し、これを原料としたバイオエタノールの開発の可能性を明らかにすることを目的とした。水草は、バイオマスの中でも比較的分解しやすいソフト系セルロースに分類され、多大な熱や圧力のエネルギーをかけなくても分解ができるため、製造段階での二酸化炭素の排出抑制も期待できる。

2. 実験材料および実験方法

2.1 実験材料

水草

水草はコカナダモ(*Elodea nuttalli*) およびオオカナダモ(*Egeria densa*) を彦根市松原町地先の琵琶湖（彦根港付近）および長浜市港町地先の琵琶湖（長浜港付近）より採取した。両水草ともトチカガミ科に属する多年草である。採取した水草は

水道水で数回洗浄し、付着している泥を洗い流し、乾燥機を用いて70℃で約5時間乾燥させた。このときの水分含量は両水草とも約97%であった。乾燥した水草は、調理用の小型粉碎器で微粉末に粉碎して実験に使用した。

酵素

本実験には洛東化成工業株式会社（滋賀県大津市）製の工業用セルラーゼ製剤エンチロン MCH（*Trichoderma* sp.由来）およびエンチロン LQP（*Aspergillus niger* 由来）を用いた。

酵母

清酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）を用いた。

2. 2 実験方法

水草の酵素分解

各酵素の至適 pH に調製した 0.05M 酢酸緩衝溶液に酵素を溶解（酵素溶液とする）した後、水草粉碎試料を酵素溶液の2%量懸濁し、所定の温度で反応を行い、所定の時間毎に反応溶液の一部を採取し分析に供した。

還元糖およびグルコースの定量

還元糖はグルコースを標準試料としてジニトロサリチル酸法にて定量した。グルコースはグルコースオキシダーゼ法（和光純薬工業株式会社製グルコーステストワコー を使用）にて定量した。

分解生成糖の分析

株式会社日立製作所製高速液体クロマトグラフ LaChrom D-7000 シリーズおよび株式会社ワイエムシィ製ポリアミン カラムを用い、アセトニトリル/水 = 7/4 / 2/6 の溶離液により溶出した。検出は示差屈折検出器を用いて行った。

電子顕微鏡による水草試料表面の観察

株式会社日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-3000N 型を用いて行った。

3. 結果と考察

3. 1 水草の酵素分解の可能性

まずは、水草が酵素製剤によりどの程度分解するかの情報を得るために、コカナダモを試料としてエンチロン MCH で分解を実施した。反応は温度 50℃、pH 4.5、酵素濃度 1% で実施した。

その結果、図-1 の分解タイムコースに示すとおり、1%の酵素濃度においては反応開始後およそ6時間までは急速にグルコースを含む還元糖を遊離し、以後は糖類の遊離は緩やかになった。反応開始30時間後の還元糖濃度は 52.5mM、グルコース濃度は 17.8mM に達した。遊離グルコース濃度をグラム単位に換算すると 3.2g/l となり、セルロース系バイオマスからグルコースを得るための第一段階としては良好な結果が得られたものと考えられる。平成15年度に工業技術総合センターにおいて実施した亜臨界面による琵琶湖水草の分解試験においては、還元糖 4.5mM、グルコース 0.2mM との結果を得ており、これと比較しても還元糖で約12倍、グルコースで約89倍もの高濃度が得られた。しかし、酵母による発酵により実用化レベルの濃度のエタノールを得るには、まだまだグルコース濃度が低いと考えられるため、グルコース濃度を増加させるための手法を検討した。

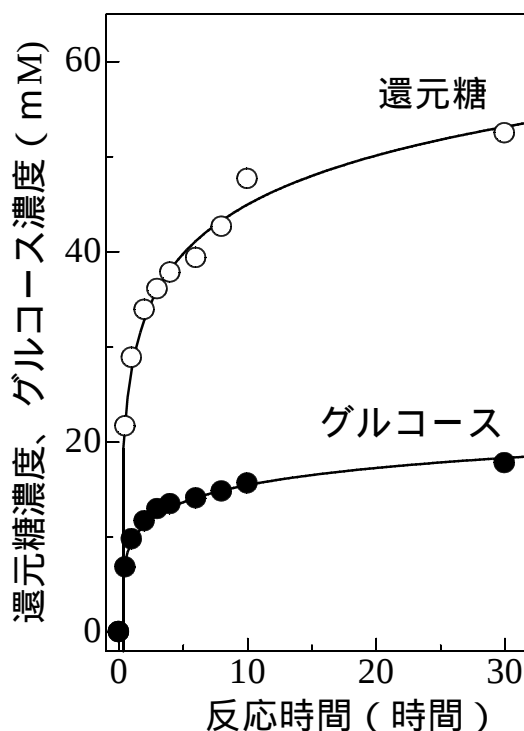


図-1 コカナダモのセルラーゼによる分解のタイムコース
試料 コカナダモ（乾燥粉碎品） 2.0 g
酵素 エンチロン MCH 1.0g
溶媒 0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 100ml

3.2 水草の酵素分解生成物の組成

セルロースのセルラーゼによる分解生成物はグルコースおよびセロオリゴ糖になるため、どれくらいの重合度の糖類が生成しているのかを調べるため、分解1時間後および30時間後の分解液を高速液体クロマトグラフにより分析した。各分解液は、ミリポア社製遠心式限外濾過膜フィルター（ウルトラフリー MC）で濾過した後、分析に供した。その結果、図-2 に示すとおり分解1時間後、30時間後ともにグルコースおよびセロビオースのみしか検出されなかった。なお、溶離時間4分付近に見られるピークは、限外濾過膜の保護用に塗布されていたグリセリンに由来するものと考えられる。分解1時間後においてはグルコースよりセロビオースのピークが大きいが、30時間後は逆転し、グルコースのピークの方が大きくなっている。これは時間の経過とともに、セロビオースがセルラーゼ製剤の持つ β -グルコシダーゼ活性により分解されたものと思われる。しかしながら、30時間後においてもセロビオースの濃度は高く、実用化においてはこのセロビオースを効率的に発酵性のグルコースに変換して行く手段を考える必要がある。なお、当初の予想では重合度が3

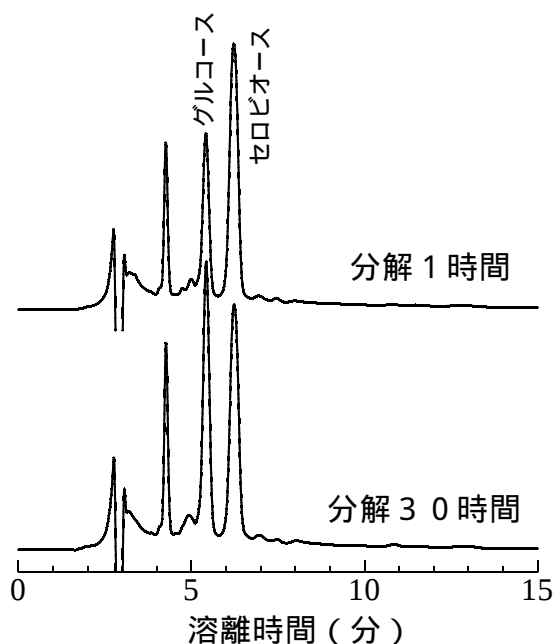
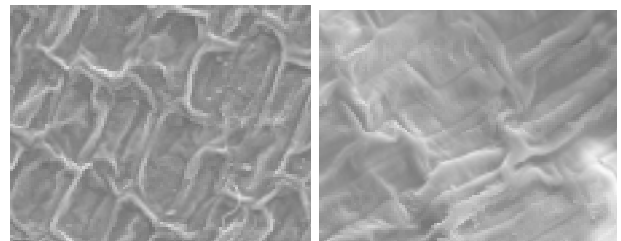


図-2 分解生成物の高速液体クロマトグラム

～5あるいはそれ以上のセロオリゴ糖が多量に検出されると考えていたが、今回の分析では検出されなかった。これは、実際に生成していないのか、生成しても水への溶解度が低かったり、限外濾過膜を通過しなかったために検出されなかったのかその原因は不明である。

3.3 分解前後の水草表面の観察

セルラーゼ分解により水草のどの部分が分解したのかを調べるため、分解前の水草と30時間分解後の残物の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果、図-3 に示すとおり分解前のコカナダモ表面に見られる網目の突起物が30時間後にはほとんど無くなっていることから、この部分が分解してグルコースやセロビオースを生成したものと考えられる。しかし、ボロボロになるまでは分解しておらず、コカナダモの大部分の構造は残ったままであり、この部分を分解するために必要な前処理法等を考える必要がある。



分解前

30時間分解後

図-3 酵素分解前後のコカナダモの表面

（走査電子顕微鏡による400倍観察）

3.4 水草の種類による違い

水草の種類による違いを検討するため、図-1 と同条件でオオカナダモを分解し、コカナダモの場合と比較した。その結果、時間的な経過は同様の傾向を示したが、オオカナダモの方が還元糖、グルコースとともに遊離濃度が高く、反応30時間後では還元糖で約15%、グルコースで約10%高くなり、オオカナダモの方が高濃度の糖類が得られることがわかった。これは、オオカナダモの方が葉が大きく柔らかい部分が大きいため分解しや

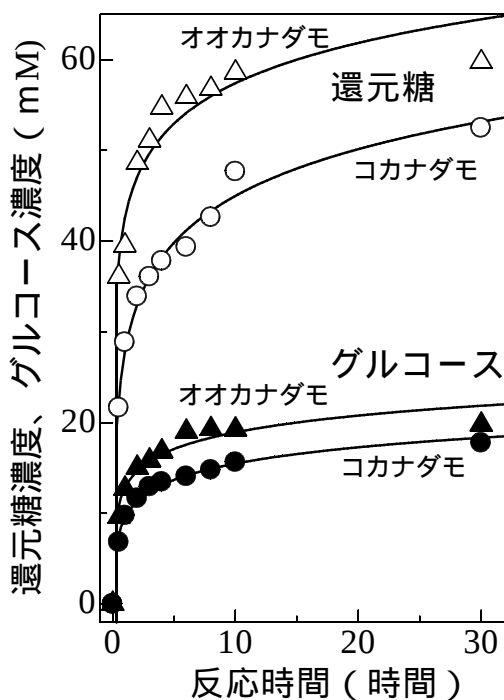


図-4 コカナダモおよびオオカナダモのセルラーゼによる分解のタイムコース
試料 コカナダモ（乾燥粉碎品） 2.0g
オオカナダモ（乾燥粉碎品） 2.0g
酵素 エンチロンMCH 1.0g
溶媒 0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5, 100ml

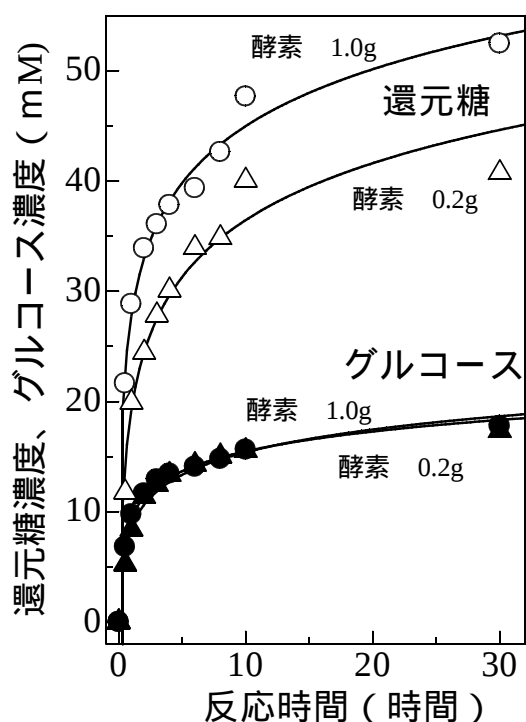


図-5 コカナダモのセルラーゼによる分解のタイムコースに及ぼす酵素濃度の影響
試料 コカナダモ（乾燥粉碎品） 2.0 g
酵素 エンチロン MCH 1.0g, 0.2
溶媒 0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 100ml

すかったものと考えられる。

3.5 酵素濃度の影響

3.1で用いた酵素濃度の1%と言う値は工業用酵素を使用する場合の通常の濃度と比較すると若干高めである。工業用と言えども酵素製剤は高価であり、酵素濃度が製造コストに大きく影響するため、できる限り低濃度での分解が望まれる。そこで、酵素濃度以外は図-1と同条件にして、酵素濃度を0.2%にして1%の場合と比較した。その結果、図-5に示すとおり還元糖は1%の方が20~30%多く遊離したが、グルコース濃度はほとんど変わらなかった。グルコースのみを目的とする場合は酵素濃度は0.2%程度でも良いことがわかった。しかし、グルコース以外の還元糖（セロビオースがほとんど）をさらに分解して利用していこうとすると、酵素濃度は1%等ある程度高い方が良いと言える。

3.6 他の酵素の添加効果

セルラーゼ製剤と言えどもその由来する微生物

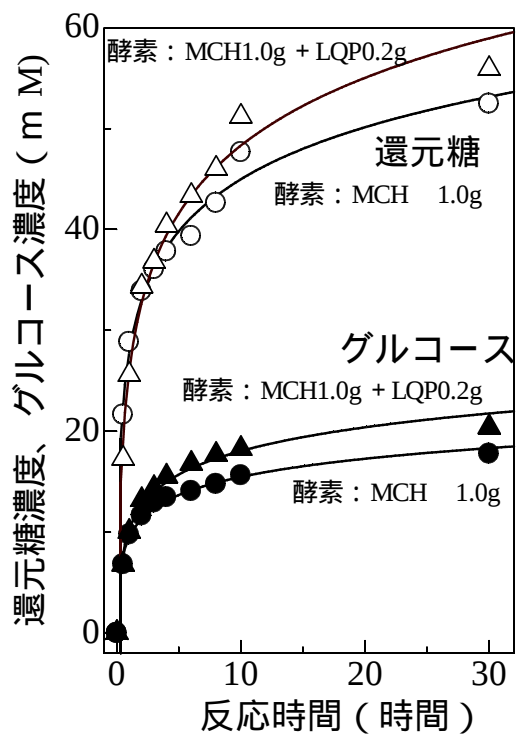


図-6 コカナダモのセルラーゼによる分解のタイムコースに及ぼす他の酵素の添加
試料 コカナダモ（乾燥粉碎品） 2.0 g
酵素 エンチロン MCH 1.0g
エンチロン MCH 1.0g + LQP 0.2g
溶媒 0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 100ml

の違いによって性質が異なるため、異なる場所を

分解できる可能性がある。すなわち、併用することによって分解率を向上できる可能性があるため、図-1 で行ったエンチロン MCH (*Trichoderma sp.*由来)に 0.2%のエンチロン LQP(*Aspergillus niger* 由来)を添加して、MCH のみの場合と比較した。その結果、図-6 に示すとおり LQP を添加すれば、還元糖、グルコースともおよそ 15% 程度増加することがわかった。図-5 において MCH のみの場合は濃度を変化させても遊離するグルコースの濃度はほとんど変わらなかったことから、LQP を添加することによってセロビオースをグルコースに変換する β -グルコシダーゼ活性が増加した、すなわち LQP に β -グルコシダーゼ活性を持つ酵素画分が存在するのではないかと推定できる。

3.7 前処理の効果

次に効果的に遊離するグルコース濃度あるいは還元糖濃度を増加させる手法を探るため、分解前に水草に施す前処理の効果を検討した。実用化の

際のコストを考えれば前処理法としてはできる限り簡便な方が都合が良い。そこで、まずはオゾンガスを通気するのみでガスの通気前後の操作や調製が不要で非常に簡便なオゾンガスによる処理を試みた。コカナダモの粉碎試料に濃度 42g/m^3 のオゾンガスを 2 時間通気したものを試料として、図-1 と同条件でエンチロン MCH により分解を行い、無処理のものと比較した。その結果、図-7 に示すように反応時間によるバラツキはあるがフィッティングカーブを比較すると、還元糖、グルコースともおよそ 15% 程度増加し、オゾン処理は遊離糖を増加させるためにはある程度効果があることがわかった。

次にもっと効果のある前処理法を見出すため、希硫酸による処理を試みた。希硫酸処理は乾燥した試料に再度水分を加えることになるうえに、中和洗浄操作が必要になるため煩雑で手間がかかるが、木材セルロースの処理の際には一般的に使用される手法である。まず、オオカナダモの乾燥粉

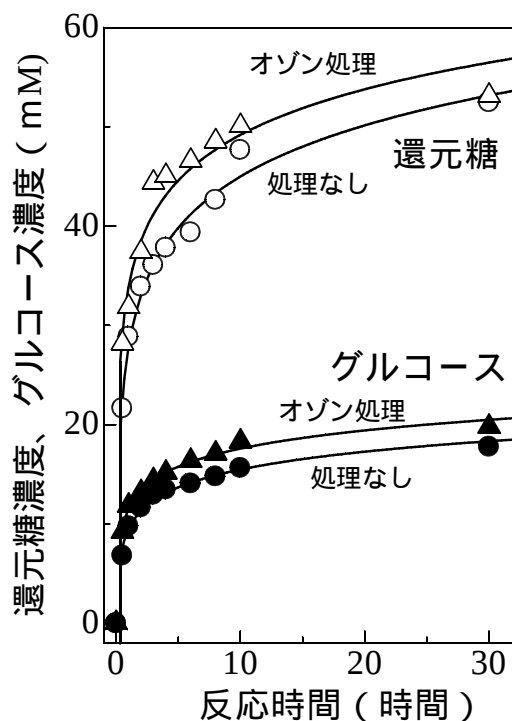


図-7 コカナダモのセルラーゼによる分解のタイムコースに及ぼすオゾン処理の効果
試料 コカナダモ (乾燥粉碎品) 2.0 g
酵素 エンチロン MCH 1.0g
溶媒 0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 100ml
オゾン前処理 42g/m^3 2 時間

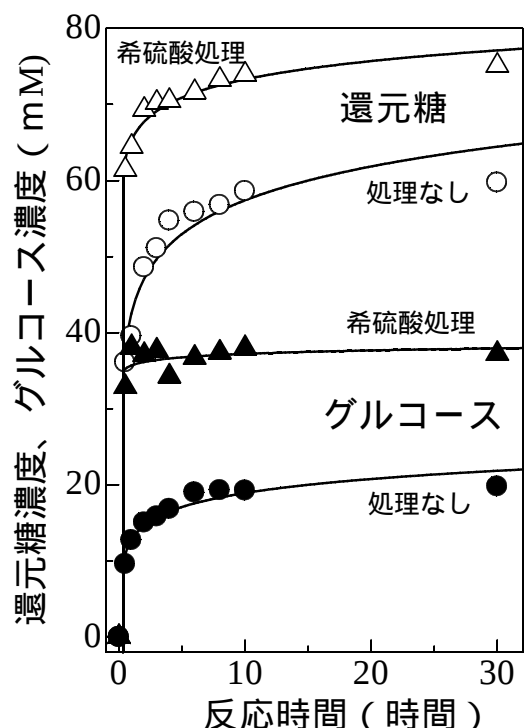


図-8 コカナダモのセルラーゼによる分解のタイムコースに及ぼす希硫酸処理の効果
試料 オオカナダモ (乾燥粉碎品) 2.0 g
酵素 エンチロン MCH 1.0g
溶媒 0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 100ml
希硫酸前処理 2%-硫酸 4 時間

砕物 15g を 500ml の 2%-硫酸に懸濁し、90 で 4 時間処理を行った。その後、蒸留水で数回洗浄し pH 試験紙で中性になったことを確認し、乾燥して試料とした。その後、図-4 のオオカナダモの分解と同条件でエンチロン MCH により分解を実施し、無処理の場合と比較した。その結果、図-8 に示すとおり希硫酸で前処理を施せば還元糖、グルコースとも大幅に遊離濃度が増加することが判明し、還元糖でおおよそ 30 %、グルコースは実に約 90 % 増加した。このことにより、希硫酸処理は煩雑で手間がかかるが遊離糖の濃度を増加させるためには有効な前処理法になり得ることがわかった。

3. 8 分解残物の再分解

図-1 および図-4 ~ 図-8 に示す水草の酵素分解においては、共通して時間の経過とともに遊離糖濃度の増加率は減少し頭打ちになった。酵素反応において、このようなタイムコースをたどるのは主に 生成物の濃度が増加し酵素が生成物阻害を

うけている、 分解されるべき基質が無くなり基質飢餓の状態にあるの 2 つの理由が考えられる。そこで、どちらの要因に該当するかを調べるため図-8 の実験で分解したのと同様に分解したオオカナダモ（希硫酸処理）の分解残物を取り出して水で洗浄し乾燥したものを試料として、再度酵素分解試験を実施した。もしも の生成物阻害が原因であれば生成物を取り除かれているため、再度ほぼ同様の分解タイムコースが得られるものと予想できる。その結果、図-9 に示すとおり還元糖、グルコースとも 30 時間の分解によってもほとんど遊離しなかった。したがって、分解が頭打ちになる原因は生成物阻害ではなく、水草試料が当該酵素ではもはや分解できない状態になっているためと考えられる。したがって、これ以上の分解を行うためにはさらに有効な前処理方法を考案するなり、性質の全く違う酵素により分解を行い、セルラーゼが再度反応を行うことのできる状態に変換する必要があることが判明した。

3. 9 エタノール発酵の可能性検討

水草の酵素分解液からエタノールが生成するかその可能性を検討するため、図-8 と同条件で分解したオオカナダモ（希硫酸処理）の分解液 100ml に清酒酵母懸濁液 1ml を添加し 25 で 4 日間培養し、エタノールをガスクロマトグラフ質量分析装置（株式会社島津製作所製 GCMS-QP5050A）で定量した。その結果、約 0.6 % 程度のエタノールを生成することが確認でき、濃度は低いが水草を原料とするエタノール発酵の可能性が見出された。

4. まとめ

- (1) 水草粉砕物 2g をそのまま 100ml の緩衝溶液に懸濁し、セルラーゼで加水分解したところ、還元糖が 52.5mM、グルコースが 17.8mM の濃度で遊離した。
- (2) 主な水溶性の加水分解生成物はグルコースとセロビオースであり、反応時間が長くなると相対的にグルコースが増加し、セロビオースが減少した。

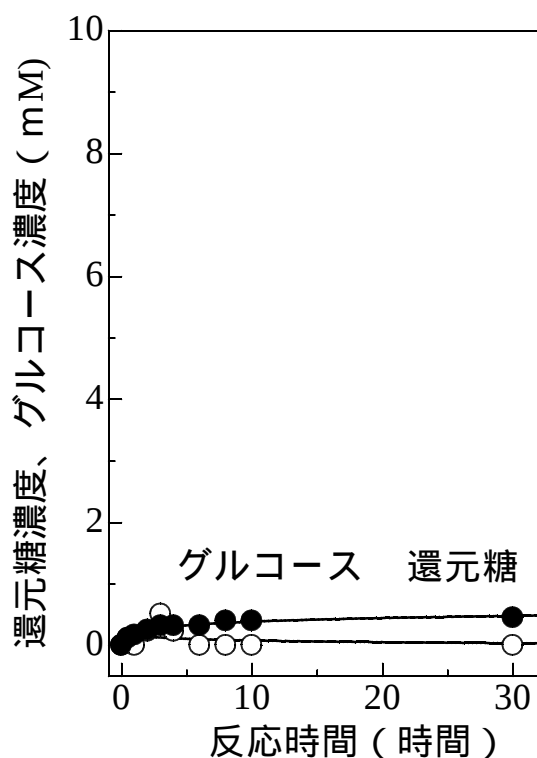


図-9 オオカナダモ分解残物のセルラーゼによる再分解のタイムコース
試料 オオカナダモ 分解残物 2.0 g
酵素 エンチロン MCH 1.0g
溶媒 0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 100ml

- (3) 分解前の水草と 30 時間分解後の残物の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、分解前のコカナダモ表面に見られる網目の突起物が 30 時間後にはほとんど無くなっていることから、この部分が分解してグルコースやセロピオースを生成したものと考えられる。
- (4) 水草の種類による違いを検討したところ、オオカナダモの方がコカナダモより還元糖、グルコースともおよそ 10 ~ 20% 高い濃度で遊離した。
- (5) 酵素濃度の影響 (1% と 0.2% で比較) を検討したところ、還元糖は 1% の方が多く遊離したが、グルコース濃度はほとんど変わらなかった。
- (6) 前処理としてオゾン処理および希硫酸処理を行ったところ、オゾン処理では還元糖、グルコースとも 15% 程度増加し、希硫酸処理では還元糖が約 30%、グルコースが約 90% 増加した。希硫酸処理は有効な前処理法となることがわかった。
- (7) 水草試料が残存しているにもかかわらず分解が途中で進まなくなる原因を探るため、分解残物を試料として再度酵素分解を行ったところ、還元糖、グルコースともほとんど遊離しなかった。当該酵素が分解できない状態まで分解が進んだため、これ以上の反応が進まなかったものと考えられる。
- (8) 水草分解液に清酒酵母を接種し 25℃ で 4 日間培養したところ、約 0.6% のエタノールを生成することが確認できた。

5. 今後の展開

本年度の可能性調査研究により琵琶湖の水草を原料としたバイオエタノールの開発は、十分に可能性があることが判明した。しかし、生成したエタノールの濃度は低く、実用化のレベルには及ばない。今後は酵素分解におけるグルコース濃度の増加や最終のエタノール濃度の増加を目指し、実用化レベルに達するよう次の事項について検討を実施していく予定である。

- (1) 水草の分解率を向上し、グルコースの収率を高くする手法を検討する。
 - (a) ベクチナーゼ等水草の分解を促進する可能性のある酵素の添加効果を検討する。
 - (b) 有効な前処理方法を検討する。
 - (c) セロピオースをグルコースに転換し、グルコースの収率を上げる手法を検討する。
- (2) 水草を直接エタノールに変換する効率的なシステムの検討を行う。
- (3) 実用化を考慮し、スケールアップ (まずは 10 リットル規模) した検討を行う。
- (4) 水草の酵素分解では分解残物が多く残るため、これらを再利用できればバイオエタノール生産コストが抑えられると考えられ、分解残物の利用途の開発を行う。

参考文献

- (1) 琵琶湖博物館電子図鑑 (外来生物)
<http://www.lbm.go.jp/emuseum/zukan/gairai/>
- (2) 中日新聞サンデー版 (2007 年 11 月 4 日): 「バイオ燃料」
- (3) 洛東化成工業株式会社ホームページ
<http://www.rakuto-kasei.net/>
- (4) 株式会社耐熱性酵素研究所ホームページ
<http://www.tainetsu.com/>
- (5) 松本 正, 白井伸明, 岡田俊樹, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, 18, 52 (2004)

水熱合成による機能性無機材料の研究開発

機械電子・金属材料担当 阿部弘幸

有機チタン（チタンテトライソプロキシド）を加水分解することにより生成する酸化チタン微粒子の諸特性を比較測定した。X線回折では、回折ピークが現れなかったが、透過型電子顕微鏡では、電子線回折現象が確認され、結晶性の微粒子であることが分かった。

1. はじめに

近年、環境浄化や防汚効果や抗菌作用を目的とした光触媒（主に酸化チタン）の利用技術が普及してきている。本研究では、酸化チタン微粒子を生成させ、その特性を把握し新しい無機材料を開発することを目的とする。

2. 試料調整

（1）加水分解による酸化チタンの生成

現在、多数の有機チタン化合物が市販されているが、ここでは、チタンテトライソプロキシド（TTI）を常圧下で加水分解して、酸化チタン微粒子（以下「TTI粉末」）を得た。

3. 測定結果

（1）X線回折測定

アナターゼ型酸化チタン粉末と上記のTTI粉末をX線回折装置（リガク RINT2200V/PC）で測定した（図1）。TTI粉末は回折パターン

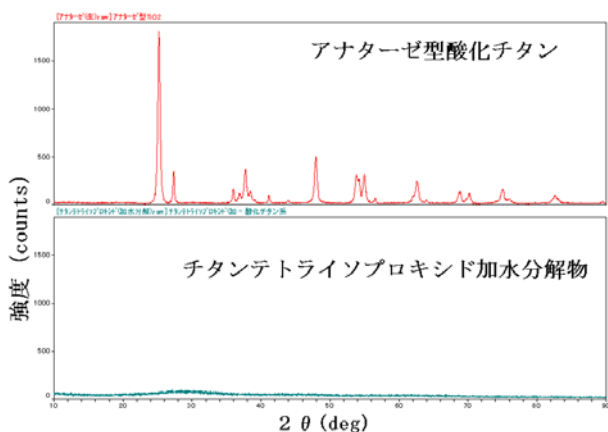


図1. TTI粉末のX線回折パターン

を全く示さず、アモルファスかまたはX線による回折現象が起こらない程の超微粒子と思われた。

（2）透過型電子顕微鏡による測定

TTI粉末を透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察した（写真1）結果、粒子径は20～30nm程度であることが分かった。

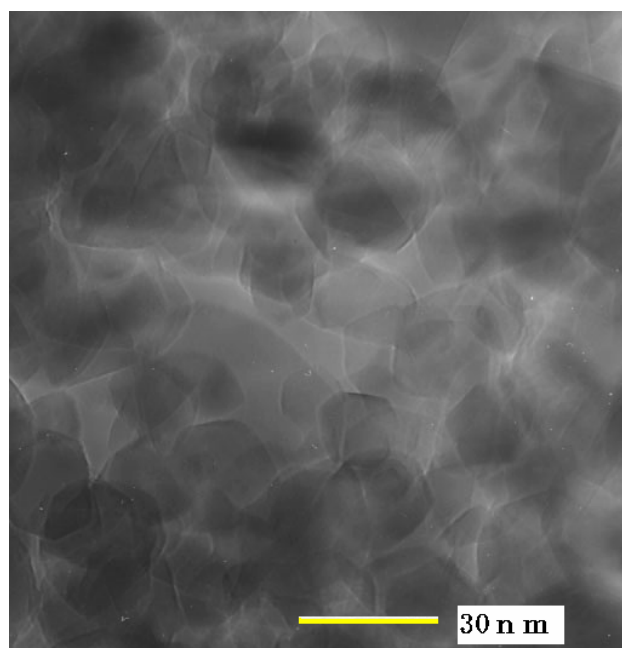


写真1. TTI粉末のTEM像

更に、このTTI粉末の電子回折（写真2）を確認したところ、デバイシェラー環が確認でき、結晶性の超微粒子であることが分かった。

（3）拡散反射率の測定

市販のアナターゼ型酸化チタン粉末とTTI粉末の拡散反射率（島津 自記分光光度計

UV-3150、積分球使用)を測定した(図2)。

TTI粉末もアナターゼ型酸化チタンと同様に波長400nm以下では、紫外線吸収現象を示した。

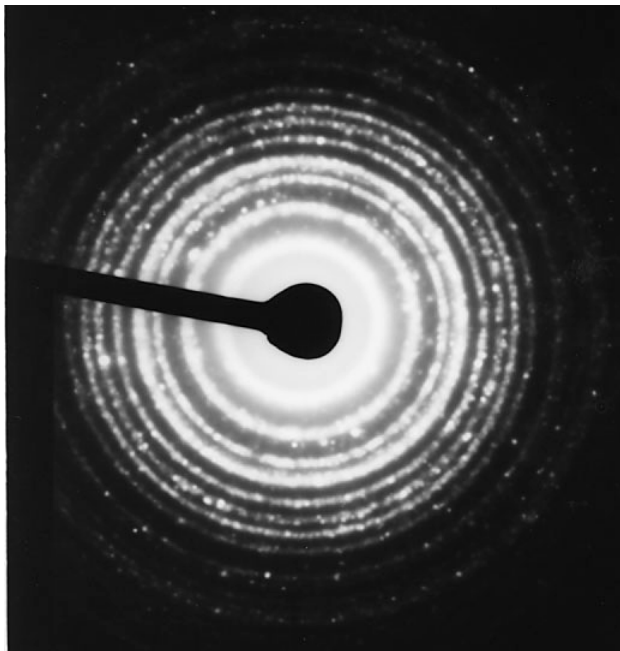


写真2. TTI粉末の電子線回折

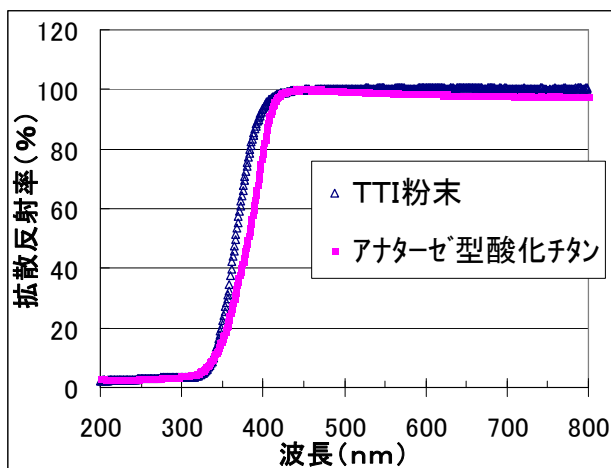


図2. TTI粉末の拡散反射特性

4. まとめ

チタンテトライソプロキシド(TTI)を加水分解すると、20~30nmの酸化チタン粉末が得られ、X線回折では回折現象が現れないが、電子線では回折現象が現れ、結晶性の超微粒子であることがわかった。また、その粒子はアナターゼ型の紫外線吸収特性を示した。

参考文献

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

繊維製品の快適性評価に関する研究 (布団の素材による快適性への影響 2)

繊維・高分子担当 石坂 恵

布団の素材による水分移動特性、熱物性の違いを明らかにすることを目的に、綿、麻（ラミー）、絹（真綿）、羊毛、羽毛（ダウン）、ポリエステル^{わた}の 6 素材について、綿の吸湿性と通気性、及び綿^{わた}の重量を一定にしたサンプル布団の吸湿性、通気性、保温性、透湿性、及び寝床内気候のシミュレーションによる温湿度の測定を行った。その結果、サンプル布団の場合は、綿^{わた}のみの測定よりも素材の差は小さく、保温性は中綿の充填程度により素材の違いがみられない場合があることが分かった。

1. はじめに

最近の調査では、国民の 20%が睡眠に関して何らかの不満を持っていると言われている。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るが、睡眠に関連する製品（寝装寝具類）の評価は一般化されていない。そこで、快適な寝具を得るための設計に役立つ寝具の評価方法を提案したいと考えた。

布団の素材として、県内には近江真綿や麻綿といった特殊な素材を扱っている企業がある。古くから、「真綿の布団は温かい」、「麻は涼しい」などのことが言われてきた。天然繊維が再注目されているなかで、滋賀県ならではの素材のよさを評価しておく必要があると思われる。

そこで、昨年度は布団の素材に注目し、滋賀県の特徴的な素材の一つである麻を用いた布団と比較的安価でよく使用されているポリエステルの布団を試料とし、健康な成人男性を被験者に睡眠評価試験を行った結果、SD 法による主観評価では総合評価得点とべたつき感やかたさに有意差があり、夏用布団を評価する上で、べたつき感に関する水分移動特性やかたさを評価することの必要性が考えられた。

また、寝床内気候については、一晩の平均温湿度でみると布団による差がほとんどなかったため、麻布団は涼しいかどうかについての結論は出せなかった。

そこで、今年度は、布団の評価に必要と考えられる水分移動特性と、睡眠評価試験では明確な違いが不明であった寝床内気候、保温性などの熱移動特性について、素材による違いを検討することにした。

2. 方法

2.1 綿^{わた}素材の基本的物性の評価方法

(1) 吸湿性試験方法

綿、絹（真綿）、麻（ラミー）、羊毛、ポリエステル^{わた}の 5 素材について、それぞれ約 5g の綿^{わた}について、温度 20℃ の環境下で、湿度を変化させたときの水分率の変化を測定した。

(2) 通気性試験方法

通気性は、通気性試験機（KES-F8-AP1 カトーテック（株）製）を用いて、綿、絹（真綿）、麻（ラミー）、羊毛、ポリエステルの 5 素材について、通気量を測定した。綿^{わた}の測定は、わた専用アタッチメントを使用した。綿^{わた}試料の重さはサンプル布団の面積あたりの重さ（0.2g/m²）と合わせ、10g とした。

2.2 サンプル布団の基本的物性の評価方法

サンプル布団を作成し、布団の状態での綿^{わた}素材の違いによる物性比較を行った。

中綿は、綿、麻（ラミー）、絹（真綿）、羊毛、

表1 側生地の詳細

	素材	織組織	密度(本/cm)		綿番手(°)		重さ (g/m ²)
			たて	よこ	たて	よこ	
側生地	綿100%	平織	55.0	30.7	40	40	123.4

羽毛（ダウン）、ポリエステル6素材とし、側生地と中綿の重量を統一した。側生地は、たて20cm×よこ20cm×高さ5cmのカバーを作成し、その中に80gの中綿を詰めてサンプル布団を作成した。

側生地は、実際に布団の側生地として使われている綿布を用いた。その詳細を表1に示す。また、中綿の重量は既存の綿布団、ポリエステル布団を参考に、布団の単位面積あたりの重量が0.2g/m²となるようにした。

(1) 通気性試験方法

通気性は、通気性試験機（KES-F8-AP1 カトーテック（株）製）を用いて、通気量を測定した。

(2) 保温性試験方法

測定方法は、JISL1096:1999 8.28.2 B法（冷却法）b)時間による場合によって行った。

(3) 透湿性測定方法

透湿性は、寝床内を想定した恒温恒湿器の中に、体積1.2l（128×152×88mm）のポリプロピレン容器をゴムで固定したサンプル布団を置き、容器内の湿度変化を測定した。低湿度環境下（35%）で安定後、高湿度（90%）に環境を変え、平衡に達したのち、低湿度環境（35%）に変え、再び平衡に達するまで測定を行った。温度は20℃で一定とした。図1に、透湿性測定の模式図を示す。

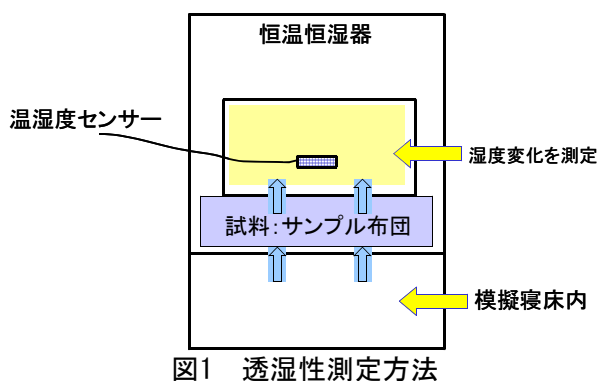


図1 透湿性測定方法

(4) シミュレーションによる寝床内気候の測定方法

シミュレーションによる寝床内気候は、室内を想定した恒温恒湿器の中に、体積1.2l（128×152

×88mm）のポリプロピレン容器をゴムで固定したサンプル布団を置き、寝床内を想定した容器内の温度及び湿度変化を測定した。容器の中には、体温を想定した熱源として、40℃の温水を循環させたサーモラボ2型（カトーテック（株）製のWater Boxを置いた。また、人体からの発汗を考慮して、Water Boxに濡れた濾紙を置いた。恒温恒湿器の環境設定は、春秋を想定した20℃、60%、冬を想定した15℃、50%、夏を想定した28℃、70%の3つの環境で測定を行った。図2に、シミュレーションによる寝床内気候測定の模式図を示す。

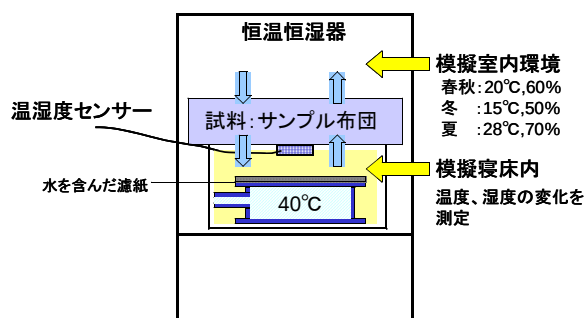


図2 シミュレーションによる寝床内気候の測定方法

3. 結果および考察

3.1 綿素材の基本的物性の評価

(1) 吸湿性結果

綿、絹（真綿）、麻（ラミー）、羊毛、ポリエステルの5素材について、吸湿性の測定を行った結果を図3に示す。その結果、吸湿性は、公定水分率と同様に、羊毛、絹、羽毛、麻、綿、ポリエステルの順に高いことが確認できた。

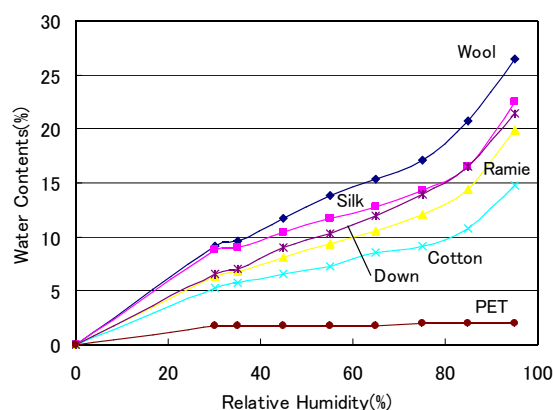


図3 綿素材の吸湿性

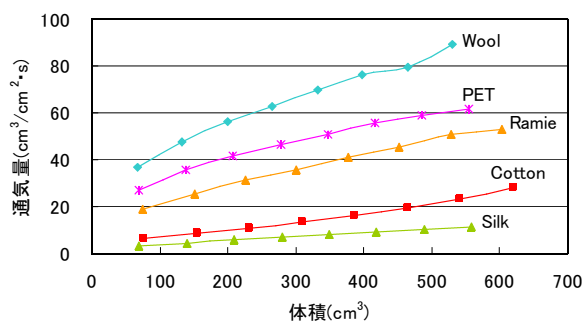


図4 綿素材の通気性

(2) 通気性結果

通気性の測定結果を図4に示す。体積に比重を掛け、密度換算を行った。その結果、体積あたりの通気性は、ウール、ポリエステル、麻（ラミー）、綿、絹の順に高いことが分かった。

3. 2サンプル布団の基本的物性の評価

(1) 通気性試験結果

図5に、サンプル布団の通気性結果を示す。側生地のみでの通気量は、1枚では、 $2.98\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 、2枚では $1.57\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ であった。通気量はウール、ポリエステル、麻（ラミー）、綿、絹、羽毛（ダウン）の順に高いことが分かった。これについては、綿素材での通気性のよさと一致した。

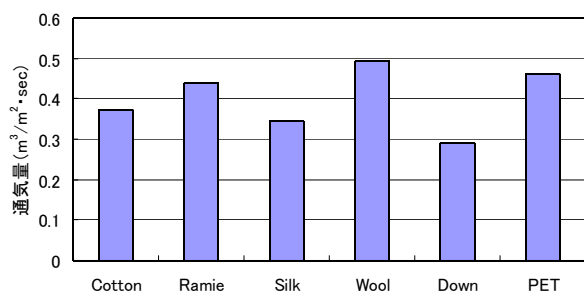


図5 サンプル布団の通気性

(2) 保温性試験結果

図6に、サンプル布団の保温性の結果を示す。サンプル布団の厚みの違いによる影響を考え、試験機の固定枠を使用して押さえつけた場合と、固定枠を使わずに、サンプル布団の厚みのままの場合の測定も行った（厚みを保持したままセロハンテープで固定した）。その時の厚みは、70g の

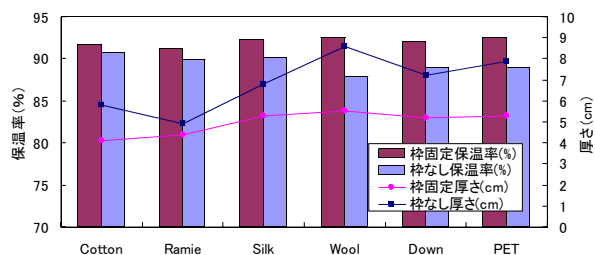


図5 サンプル布団の保温性

定規をサンプル布団にのせ、4 角の厚みを測定した平均値を用いた。

側生地のみ（2 枚重ね）の保温性は、61.3%であり、綿を入れることにより保温性は上がる。固定枠を使用した場合、どの綿素材も 91.2 ~ 92.6% の高い保温率であり、素材による明確な差はみられなかった。固定枠をはずし、もとの厚さのまま測定した場合も、88.0 ~ 90.8%であり、素材や厚みによる保温性の明確な差はみられなかった。これは、重量が同じためではないかと推察される。また、固定枠をはずし、断熱性が高い空気が増えた状態でも保温性はほぼ変わらなかったことから、もともと側生地カバーの大きさに対する綿の充填率が大きく、含まれる空気量に素材による差が小さかったのではないと思われる。保温性は中綿の充填程度により素材の違いがみられない場合があることが分かった。

(3) 透湿性測定結果

透湿性結果として、湿度変化のグラフを図6に示す。測定の結果、ポリエステルは、高湿状態で、湿度が上がりやすく、低湿状態では、最も早く低湿度になっていることが分かった。これは、3.1

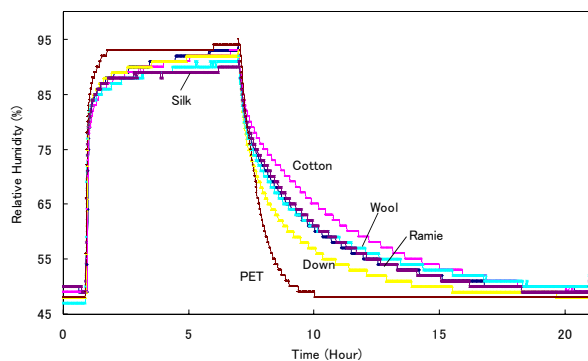


図6 サンプル布団の透湿性

図3でも明らかなように、ポリエステル繊維自体は吸湿性が低いため、繊維内部に水分が吸着されることなく、繊維間の隙間を通して、水分が速やかに移動しているためと思われる。

(4)シミュレーションによる寝床内気候の測定方法

シミュレーションによる寝床内気候の測定の一例を図7に示す。

寝床内温度は、一般に、入床すると体温により急上昇を始め、やがて寝具は暖められ、人体の皮膚面から発散される熱量と寝具から放出される熱量との間にバランスが保たれる状態になり、床内温度が安定して、ほぼ恒常となる¹⁾。測定開始後、熱源によって温度は上昇し、15分ほどでほぼ恒常となった。また、寝床内湿度は、一般に、入床直後、寝具は体温により加温され一時的に表面から水分を放出するため、寝床内の湿度はいったん急上昇するが、温度の上昇に伴い、相対湿度は低下して温度曲線とは逆位相を示し、その後、温度が平衡に達する時点で、湿度もほぼ平衡状態となる¹⁾。今回の測定では、開始後、湿度は上昇し、100%付近で平衡に達していた。濡れた濾紙による蒸発量が多すぎ、人体からの発汗量の再現ができなかったといえる。

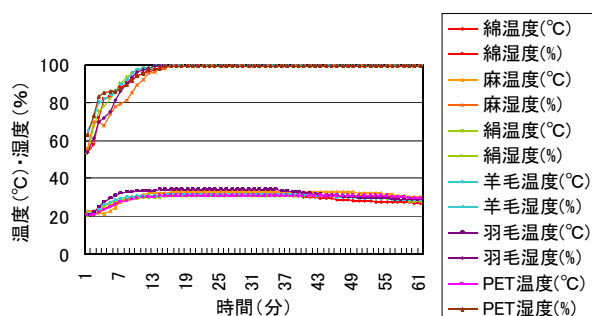
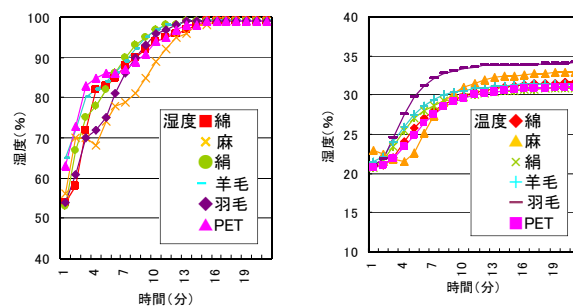
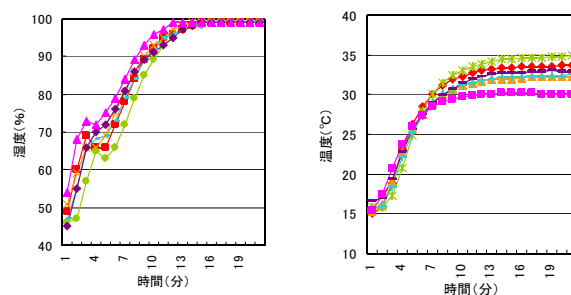


図7 サンプル布団の温湿度変化(20℃、60%)

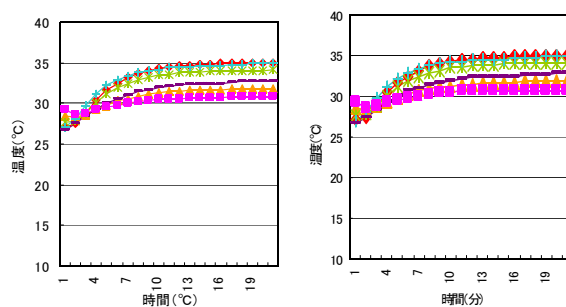
参考までに、平衡に達するまでの測定初期の温湿度変化に注目したところ、素材による違いは少ないものの、ポリエステル綿のサンプル布団については、湿度の上昇が若干大きい傾向があるようであった(図8)。ポリエステルには、吸湿性の低さや透湿性のよさの特徴があり、これらが相互に関連した結果として寝床内気候に影響していることが考えられる。



(1) 温度20℃、湿度60%環境の場合の測定例



(2) 温度15℃、湿度50%環境の場合の測定例



(3) 温度28℃、湿度70%環境の場合の測定例

図8 サンプル布団の温湿度変化(初期)

快適な寝床内気候は、温度 $33 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ の範囲にあると言われている¹⁾。温度については、 33°C 付近で恒常になっていたが、素材による違いについては、さらに測定回数を増やすことで傾向がみえてくるのではないかとと思われる。

4. まとめ

布団の綿による物性の違いについて比較した結果、特に綿素材の物性について、それぞれの素材の特徴を確認することができた。しかし、布団の形状にした場合、素材による違いは分かりにくかった。これは綿素材よりも側生地の影響が大きいのか、今回の綿の充填率の場合は違いが出にくい

のか、測定方法が適切でなかったのか等、様々なことが考えられた。具体的には、今回は、同じ大きさの側生地カバーを使っているものの、素材のかさ高さにより厚みが異なっていたため、今後、体積を統一した場合や、体積あたりの綿^{わた}の量を変更した場合などを検討する必要があるのではないと思われる。また、寝床内気候のシミュレーションの測定方法について、人体の発汗状況を再現

できるような方法を検討していく必要がある。

布団は様々な要素が複雑に影響している集合体であり、今後さらに適切な試験方法を検討していくことが課題である。

文献

- 1) 鳥居鎮夫編：睡眠環境学、朝倉書店（1999）

リアクティブプロセッシングによる汎用ポリマーの高機能化（第3報）

- PLA 連続改質技術の確立とそのメカニズムについて -

環境調和技術担当 神澤 岳史

要旨 リアクティブプロセッシング (RP) を用いた二軸押出機でのポリ乳酸 (PLA) の連続改質技術検討をポリエチレングリコール (PEG) とのブレンド系で行い、その反応メカニズムについて考察した。PLA / PEG / 無水マレイン酸 (MAH) / 過酸化合物 (DCP) 系における各種パラメータを最適化することで連続改質技術を確立した。また、分子量測定、および PLA-g-PEG の定性分析結果より、本系は 過酸化合物半減期が重要なパラメータであること、MAH 付加反応が律速であると考察した。

1 緒 言

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

ポリ乳酸 (PLA) は、生分解性を有するだけでなくバイオマス由来原料 (非石化原料) を用い、剛性・透明性に優れた材料の一つであることが知られている。一方、既存材料比、耐熱性・耐衝撃性に劣るなどの物性面¹⁾、あるいは汎用材料に比べ割高であるという価格面の問題から需要拡大が十分に進んでいないのが現状である。

また、リアクティブプロセッシング (RP: 反応押出) 技術は、押出機内で化学反応を行い、樹脂に機能性を付加することのできる、高い生産性・低コスト性の両立が可能な技術である²⁾。無水マレイン酸 (MAH) / ラジカル発生剤 (PO) を用いた RP による樹脂改質は井手らによってなされた^{3)~5)}のが先駆的であると言われている。その後展開された MAH 変性 PLA 系においては、MAH との反応性は PO の添加量に従い増加する一方、分子切断が伴いメルトフロー値が増加すること⁶⁾、粘度低下の抑制にはトルエン溶媒中での反応が好ましいこと⁷⁾が述べられ、上記系での MAH グラフト量はいずれも 0.2 ~ 0.9wt% である^{6), 7)}と報告されている。さらに近年では各種バイオマスと MAH 変性 PLA ブレンド系による界面強化^{8)~11)}、あるいは MAH 変性バイオマスと PLA 系による界面強化^{12), 13)}など、バイオマス材料とのブレンドに関する各種報告がなされている。

PLA 系ブレンドへのラジカル発生剤添加という観点では、PLA と生分解性柔軟ポリマーであるポリカプロラクトン (PCL)、ポリブチレンサクシネート (PBS) およびポリブチレンサクシネートアジペート (PBSA) のブレンドに過酸化合物を添加することで、

柔軟性、熔融張力や耐衝撃性の向上が見られることが報告されている^{14), 15)}。また、PLA とエチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)¹⁶⁾、ポリウレタン¹⁷⁾、反応性アルキレンオキシド¹⁸⁾と過酸化合物添加、さらには、PLA、ポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) およびポリ (メタ) アクリル酸エステルの複数のポリマーブレンドへの過酸化合物添加¹⁹⁾により同様の効果が得られるとされており、物性面を中心とした報告は相当数存在する。

PLA 系ブレンドのモルフォロジーにまで言及した報告は、PBS とのブレンドに多官能イソシアネート化合物²⁰⁾あるいは PCL とのブレンドに過酸化合物²¹⁾を添加することで、ドメイン径がそれぞれ数十 ~ 数百 nm 程度、あるいは数百 nm 程度にまで小さくなるという非常に興味深いものがある。

PLA / ポリエチレングリコール (PEG) ブレンド系においては、PEG の添加が PLA の可塑化を促進し、添加量 10wt% において耐衝撃性等の力学特性が向上すること²²⁾、オクタン酸スズあるいは $\text{Al}(\text{Et})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ を触媒に用いた、エポキシ末端含有 PEG とラクチド (PLA モノマー) とのバルク開環共重合により合成された PLA-g-PEG は、PEG グラフト量の増加に結晶性が低下すること²³⁾がそれぞれ報告されている。

当センターではこれまでに、PLA と PEG とのブレンドおよび RP によって PLA-g-PEG が *in situ* 生成し、得られた PLA-g-PEG は破断伸度が大きくなり著しい脆性改善効果が見られることをラボレベルでの成果として報告している^{24), 25)}。

本研究では、上記系の二軸押出機での拡大評価を検討し、押出時の各種パラメータの最適化による連続改質技術を確立するとともに PLA-g-PEG の生成メカニズムを考察した。

2 実 験

2.1 使用材料

ポリ乳酸 (PLA) : $M_w = 17.7 \times 10^4$, $M_w / M_n = 1.97$

(いずれもポリスチレン換算), MFR = 6.5 (g / 10min at 190 2.16 kg), Tm = 177 の樹脂ペレット 80 の熱風乾燥機で5時間以上乾燥後使用 ポリエチレングリコール(PEG) : Mn = 3.0×10³, “ポリエチレングリコール 4,000” (和光純薬工業(株)製)

無水マレイン酸(MAH) : 純度 98.0% (シグマアルドリッチジャパン(株)製)

ジクミルパーオキシド(DCP) : “パークミルD” (日油(株)製) (1 分間半減期温度: 175.2 , 1 時間半減期温度: 135.7 , 10 時間半減期温度: 116.4)

1,1-ジ(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン(HC) : “パーヘキサ HC” (日油(株)製) (1 分間半減期温度: 149.2 , 1 時間半減期温度: 107.3 , 10 時間半減期温度: 87.1)

2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(25B) : “パーヘキシン 25B” (日油(株)製) (1 分間半減期温度: 194.3 , 1 時間半減期温度: 149.9 , 10 時間半減期温度: 128.4)

2・2 ポリマーブレンド

ポリマーブレンドは, 二軸押出機(KZW15-45HG: φ15, L/D = 45, (株)テクノベル製)を用いて行った. スクリュー回転数は 250rpm とした. 本機は 6 つのシリンダー部(C1~C6)とダイスから構成されており, その温度設定を, C1: 100 で一定保持, C2~C6 およびダイス: 180~230 の間で一律に変化, とした. 融出ポリマーをそのまま空冷し, サンプルとした.

2・3 試料精製および構造解析

2・3・1 試料精製

得られたサンプルをクロロホルムに溶解後, 過剰のメタノールを加え遠心分離器にて分離し, 不溶部を回収することで未反応の PEG および添加剤を除去した. 回収物を 80 に設定した熱風オーブンにて 5 時間乾燥し, 精製物とした.

2・3・2 シート成形

得られたサンプルを 80 の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥後, 190 に設定した卓上プレス機(小型プレス G-12 型: テクノサプライ(株)製)にて溶融プレス後, 水冷版に挟み込み冷却した. シート厚は概ね 300 μm であった.

2・3・3 構造解析

(1) 示差走査熱量測定

ダイナミック熱分析システム(D-DSC8230L: (株)リガク製)を用い, 2・3・2 法にて作成したシートの示差走査熱量測定(DSC)測定を行った. 窒素雰囲気下, 昇温速度は 20 /min とした.

(2) 分子量分布測定 (SEC 測定)

(a) サンプル作成

得られたサンプルをクロロホルムに溶解させた後, メンブレンフィルター(0.45 μm: DISMIC-25HP)にてろ過し測定に用いた. 濃度は, 試料 10mg / ml となるように調整した.

(b) 測定

液体クロマトグラフ測定装置(LaChrom D-7000: 日製ハイテクノロジー(株)製), カラムに昭和電工(株)製 GPC K-805L を用い, クロロホルムを移動相, 溶出量を 1.0ml / min, 温度を 40 で測定した. また, クロマトグラムは標準ポリスチレンで校正した.

(3) 赤外吸収スペクトル測定

フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR-8300: (株)島津製作所製)を用いて 2・3・1 法にて精製した各サンプルの表面を ATR 分析した. また PEG 反応性の相対比較は, 3000cm⁻¹ 付近のメチレンピーク面積を一定値とすることで規格化した後の PEG 由来ピーク(2890cm⁻¹)の高度比較により行った.

3 結果 および 考察

3・1 MAH 添加量と反応性の関係について

これまでに PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt)における 190 での PLA-g-PEG のラボ合成は, MAH / DCP = 1.0 / 0.5 あるいは 2.0 / 0.5 (phr / phr)において進行することを報告した^{24),25)}. そこで本系の二軸押出機への適応と各種パラメータの最適化を行うために, MAH 添加量と PLA-g-PEG 生成の関係について検討を行った. 押出条件は, 温度: 190 , MAH 添加量: 0~5 phr, DCP 添加量: 0.5 phr, 吐出量: 10 g / min とした. 得られたサンプルの精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた強度比を図 1 に示す. MAH 無添加では PLA 単体同様のスペクトル(強度比 = 1)を示したのに対し, MAH 添加系では PEG 由来のピークが明らかに増加していずれも強度比は 1 以上を示した. 中でも MAH = 1.0 において反応が良好となった. これは PLA 鎖に PEG が取り込まれたことを示しており, RP により PLA-g-PEG が *in situ* 生成したことを支持する結果である.

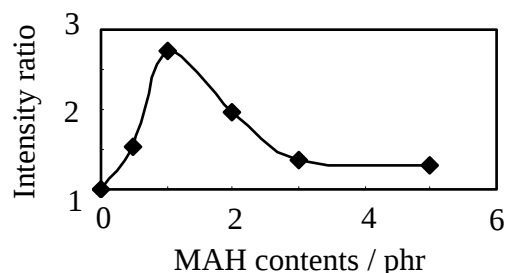


Fig. 1 Effect of MAH contents in RP of PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt) and DCP (0.5phr) at 190

3・2 DCP 添加量と反応性の関係について

DCP 添加量と PLA-g-PEG 生成の関係について，押出温度：190℃，MAH 添加量：1.0phr，DCP 添加量：0.1～1.0phr，吐出量：10g / min の条件で検討を行った．得られたサンプルの精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた強度比を図 2 に示す．

いずれも強度比は 1 以上を示し，反応が進行していることが確認された．中でも DCP = 0.5 において

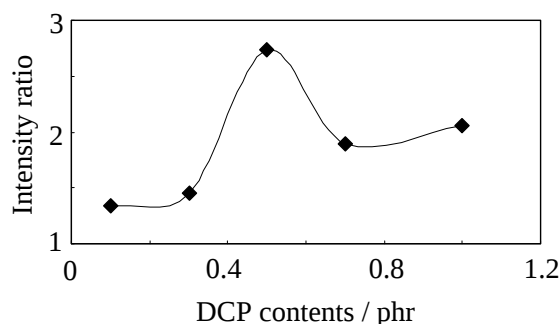


Fig. 2 Effect of DCP contents in RP of PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt) and MAH (1.0phr) at 190

反応が良好であった．

表 1 に本系で用いた添加剤 (MAH, DCP, PEG) の量，官能基種および官能基量 (f_M , f_D , および f_P) を示した．ここで官能基量とは，添加重量あたりの官能基のモル数とする．表 1 を基に，図 1 および 2 それぞれの官能基量比 (f_M/f_D に対する f_P/f_M) をプロットしたものを図 3 に示す．ここで， f_M/f_D は PLA の MAH 化に関与しうるパラメータであり， f_P/f_M は MAH 化 PLA への PEG 付加に関与しうるパラメータである．図 3 中の数値は強度比，○印はそれぞれの比の当モル量値である．図 3 によると，高反応率となる原料仕込み領域が存在し，この領域は当モル量値に比べ f_M/f_D が大きく f_P/f_M が小さい領域に，すなわち高 MAH 添加域に存在することがわかった．これは，本反応には等モル量より過剰の MAH 添加が必要であることを示している．

Table 1 Properties of additive products

Additive products	MAH <chem>O=C/C=C/C(=O)O</chem>	DCP <chem>CC1(C)C(C(C1)C)C(C(C(C1)C)C)C(C(C1)C)C</chem>	PEG <chem>HO(CH2CH2O)nH</chem>
Mw	98	270	3000
Blend composition / g	X	Y	10
/ mol	X / 98	Y / 270	3.3×10^{-3}
Functional group / molecule	Double bond 1	Radical 2	- OH 2
Amount of functional group / mol	f_M = X / 98	f_D = 2Y / 270	f_P = 6.6×10^{-3}

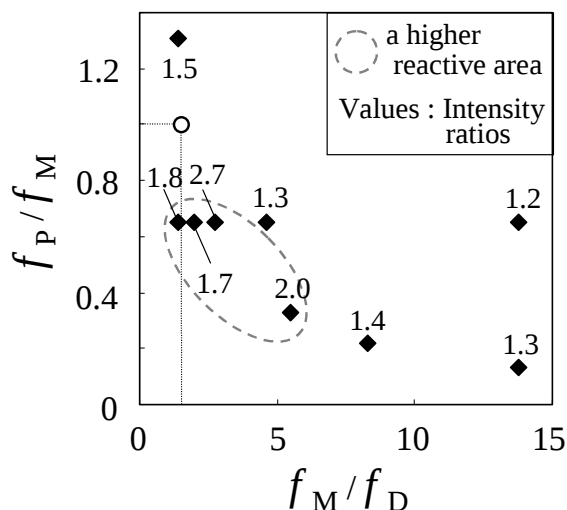


Fig. 3 Relationship f_M/f_D and f_P/f_M in RP of PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt) at 190

○ : The equimolar point of respective functional groups

3・3 反応時間と反応性の関係について

反応時間が反応性に及ぼす影響を検討するために，まず二軸押出機の滞留時間 (T_r) を以下の条件で測定を行った．PLA 押出中にホッパーより瞬時に少量の炭酸カルシウムを投入後，ダイスから吐出された樹脂が白色に帯び始めるまでの時間を T1、白色が消えるまでの時間を T2 とし， $T_r = (T1+T2) / 2$ により算出した．結果を図 4 に示す．フィード量の増加に従い滞留時間は小さくなり，概ね 1～6 分程度であることがわかった．

続いて滞留時間と PLA-g-PEG 生成の関係について，押出温度：190℃，MAH / DCP = 1.0 / 0.5 (phr / phr)，吐出量：10，30，50g / min の条件で検討を行った．得られたサンプルの精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた強度比 (図 5) の関係より，滞留時間が長いほど反応性が高くなるが，滞留時間が 6 分以上ではほぼ一定となる傾向が認められた．

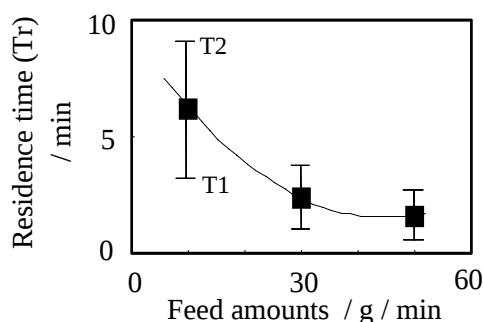


Fig. 4 Residence time of the twin-screw extruder (Polymer : PLA, 190℃)

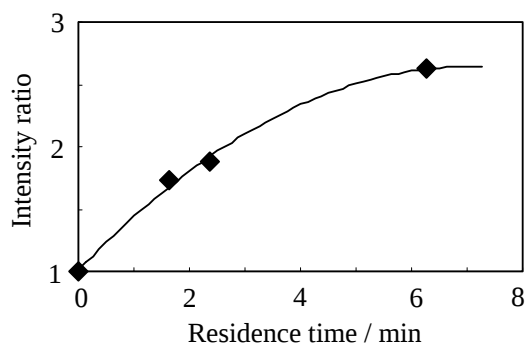


Fig.5 Effect of Residence time in RP of PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt) and MAH / DCP(1.0 / 0.5) (phr / phr) at 190

3・4 押出温度と反応性の関係について

以上の結果をもとに，最適混合比，最適反応時間における，押出温度と PLA-g-PEG 生成の関係を調べた．押出条件：180～230℃，MAH / DCP = 1.0 / 0.5(phr / phr)，吐出量：10g / min とした．得られたサンプルの精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた強度比を図 6 に示す．融点以上での押出では温度が低くなるほど反応が進み PLA-g-PEG 生成量は融点直近の 180℃ で最も大きくなる傾向が認められた．

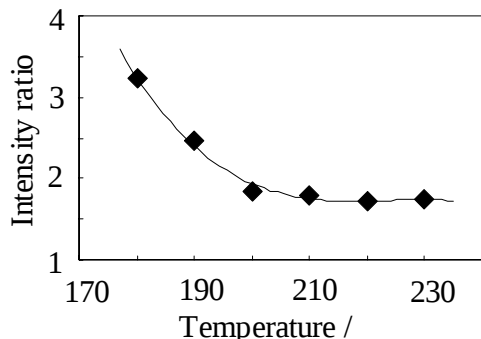


Fig.6 Effect of temperature in RP of PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt) and MAH / DCP(1.0 / 0.5) (phr / phr) (Feed rate: 10 g / min)

3・5 反応メカニズムに関する考察

本系では，DCP のラジカル化，DCP ラジカルによる PLA から水素引き抜き（PLA ラジカルの生成），PLA ラジカルへの MAH 付加（MAH 化 PLA の生成），MAH 化 PLA への PEG 付加（PLA-g-PEG の生成）が連続的，競争的に進んでいると考えられる．また本系には高反応率となる原料仕込み領域が存在し，この領域は当量値に比べ高 MAH 添加域に存在する結果となった（図 3）．そこで，MAH の過剰添加の必要性を解明するため，各段階における反応性を以下に考察した．

反応温度の上昇にもかかわらず PLA-g-PEG 生成

が減少した（図 6）ことから，本系は MAH 化 PLA への PEG 付加（ ）とは別の反応に大きく支配されていると判断される．

使用した DCP の各時間半減期温度から求めた近似直線より，各温度での半減期を算出した結果を図 7 および表 2 に示した．温度の上昇と共に半減期は著しく低下し，220℃ 以上では 1 秒以下になる一方，180℃ ではおよそ 1 分となった．この結果は，DCP のラジカル化（ ）と失活が高温では急激に進む一方，低温ではそれらが緩やかに進行し，反応系へ連続的に供給されることを示している．

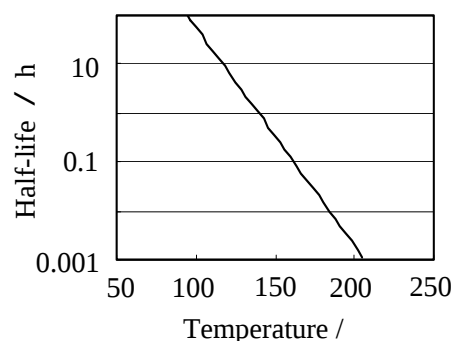


Fig.7 Relationship of temperature and half-life of DCP

Table 2 Relationship of temperature and half-life of DCP

Temp / °C	180	190	200	210	220	230
half-life / s	65	23	8	3	1	0.4

一般に，モノマーのラジカル化とその反応性は生成ラジカルの安定性に大きく支配されることが知られている²⁶⁾．例えば，生成ラジカルが共鳴構造を有するポリマーは，その安定性の高さゆえラジカルそのものの反応性が低い．一方，共鳴構造を持たないポリマーはラジカル化しにくいものの一度ラジカル化するとその反応性は著しく高い．

PLA は α 水素の引抜きによりラジカル化することが報告されている⁶⁾．PLA はエステル構造を有するため，そのラジカルは共鳴構造をとるとともに，三級炭素の存在により比較的安定で生成しやすく，結果ラジカル反応性に乏しくなると考えられる．すなわち，PLA ラジカルの生成（ ）は比較的速やかに起こるもののその反応性は低いと予想できる．図 8 に，滞留時間と PLA-g-PEG 生成の関係（図 5）にて得られたサンプルの SEC による重量平均分子量測定結果を示す．滞留時間が短いものは PLA-g-PEG 生成量が少ないにもかかわらず重量平均分子量が増加する一方，滞留時間が長くなるにつれて PLA-g-PEG 生成量が増し，重量平均分子量は 17.9×10^4 となった．

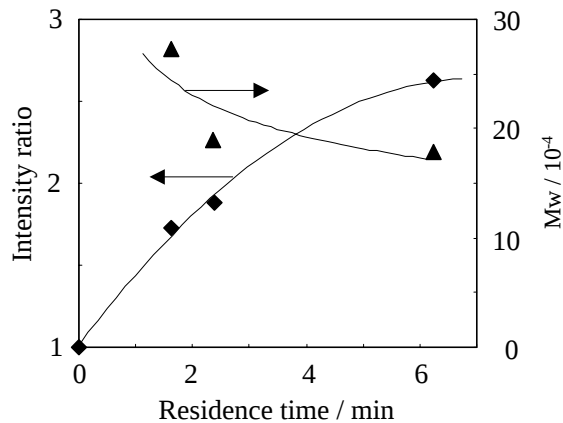
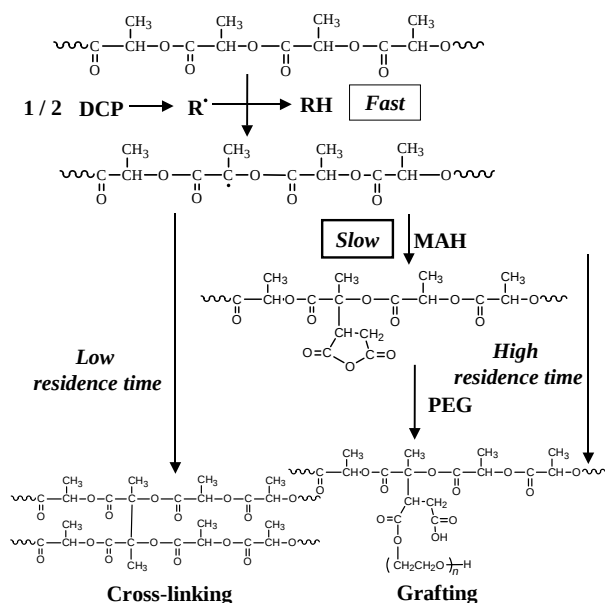


Fig. 8 Relationship of Residence time and Mw in RP of PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt) and MAH / PO (1 / 0.5) (phr / phr) at 190

なお、この値は PLA 単体を同条件で押出した場合 ($M_w = 17.6 \times 10^4$) に比べ若干ではあるが増加していた。

上記から図 9 の現象を以下のとおり考察する (Scheme 1) . PLA が溶融状態になった後、まずラジカル化が速やかに進行する . PLA ラジカルは安定であり、その反応性は低い . 滞留時間が短い場合は、MAH への反応が進行する前に吐出されるため、ラジカルは再結合 (架橋) により失活せざるを得ず、結果として分子量が増加する . 一方、滞留時間が長い場合は、MAH への反応が徐々に進行する . その後、MAH 化 PLA への PEG 付加が進行し、PLA-g-PEG が生成する . 以上のことから、本反応系の律速は PLA ラジカルへの MAH 付加反応であり、同付加反応の効率向上のため過剰の MAH 添加が必要であったとものと考えられる .



Scheme 1 Proposed reaction of PLA / PEG with MAH / DCP in RP

続いて、過酸化物半減期が PLA-g-PEG 生成に及ぼす影響を調べた . 過酸化物 : HCP , DCP , 25B , 押出条件 : 180 , MAH / 過酸化物 = 1.0 / 0.5 (phr / phr) , 吐出量 : 10g / min とした . 各過酸化物の 180 半減期は、上述の方法で算出した (表 3) . 得られたサンプルの重量平均分子量および精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた強度比を 180 半減期に対してプロットした (図 9) .

Table 3 Half-lives of several peroxides at 180

Peroxides	HC	DCP	25B
Half-life / s	4.5	65	244

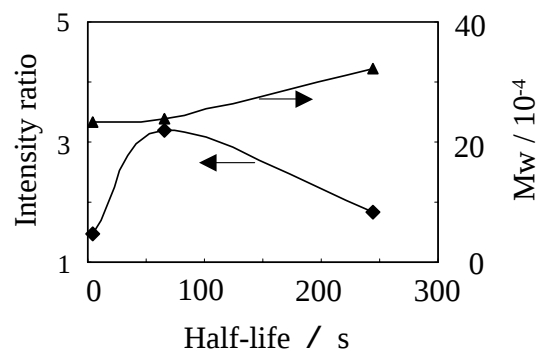


Fig. 9 Relationship of half-life and Mw in RP of PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt) and MAH / PO (1 / 0.5) (phr / phr) at 180

HC を用いた際の PLA-g-PEG 生成量は、DCP で半減期が同程度となる 200 ~ 210 での押出と同様であり半減期と反応性の相関を支持する結果となったものの、25B の場合では、生成量は DCP を用いた場合に比べ低下するとともに重量平均分子量は増加した . これは、25B のラジカル化が滞留時間内に充分進行せず、PLA ラジカルへの MAH 付加反応が不十分なまま吐出され、結果的にラジカル再結合により分子量の増加が起こったことが要因ではないかと推定される .

3・6 ポリマー熱物性と構造について

得られた PLA-g-PEG の熱物性を測定した . 下記押出条件にて得られたサンプルを 2・3・2 法により作成したシートの 1st Run 到達結晶化度をプロットした (図 10) . 押出条件 : 180 ~ 230 , MAH / DCP = 1.0 / 0.5 (phr / phr) , 吐出量 : 10g / min . 到達結晶化度は、PLA が 100% 結晶化した場合の理論結晶融解熱量 (94 J / g) を用いて以下の式により算出した .

$$\text{到達結晶化度 (\%)} = (\Delta H_m / 94) \times 100$$

(ここで ΔH_m : 結晶融解熱量 (J / g) である)

到達結晶化度は押出温度の増加に従い減少した後増加に転じる傾向となった . 押出温度が低い領域

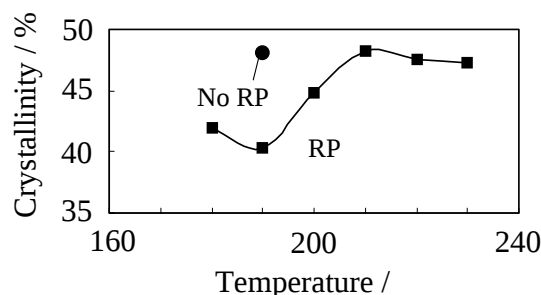


Fig. 10 Relationship of reaction temperature and crystallinity of PLA / PEG (90 / 10) (wt / wt) and MAH / PO (1 / 0.5) (phr / phr)

(180 ~ 200) では、到達結晶化度は単純ブレンド (No RP) と比べいずれも小さくなり、差は最大で約 8% となった。これは、押出温度が低い領域では PLA-g-PEG 生成量が相対的に多く、グラフト由来の分岐構造によって結晶性が低下したためと考察する。一般に非晶部は応力吸収の場となるとされるため、分岐構造に起因した結晶性の低下は耐衝撃性の向上に繋がる可能性があると考えられる。そのため熱処理条件などを精査し、耐衝撃性の付与についても今後検討する必要がある。

4 結 言

(1) PLA / PEG への MAH / DCP 添加によるリアクティブプロセッシング拡大検討を二軸押出機にて行い、各種パラメータを最適化することで高反応率を達成した。

(2) 各種定性分析結果より、本系は、過酸化半減期が重要なパラメータであること、PLA ラジカルへの MAH 付加反応が律速であると考察した。

(3) 熱物性測定より、PLA-g-PEG の増加に従ってポリマーの結晶性は低下した。これは、分岐構造形成が要因であると考察し、本材料の耐衝撃性用途への展開可能性を見出した。

参 考 文 献

- 1) M. Matsuo, "Current Status of Polylactic and Development", Seikei-Kakou, Vol. 17, No.10, pp.670-674 (2005).
- 2) The Society of Polymer Science, Japan, "Polymer Alloys (2nd edition)", pp.25, 333-334 (1993) TOKYO KAGAKU DOUZIN CO., LTD.
- 3) F. Ide, K. Kamata, A. Hasegawa, "The Reaction of Isotactic Polypropylene with Maleic Anhydride, and Ionic Crosslinking of the Obtained Products", Kobunshi Kagaku, Vol.25, No.274, pp.107-115 (1968).
- 4) F. Ide, T. Kodama, A. Hasegawa, "The study of Blending method of Polypropylene and Nylon by Polymerization procedure", Kobunshi Kagaku, Vol.29, No.324, pp.259-264 (1972).
- 5) F. Ide, A. Hasegawa, "Nylon 6 polymer blends", Journal of Applied Polymer Science, Vol.18, pp.963-974 (1974).
- 6) D. Carlson, L. Nie, R. Narayan, P. Dubois, "Maleation of Polylactide (PLA) by Reactive Extrusion", Journal of Applied Polymer Science, Vol.72, No.4, pp.477-485 (1999).
- 7) R. Mani, M. Bhattacharya, J. Tang, "Functionalization of Polyesters with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion", Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry, Vol.37, No.11, pp.1693-1702 (1999).
- 8) P. Dubois, R. Narayan, "Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester / polysaccharide blends", Macromolecular Symposia, Vol.198, pp.233-243 (2003).
- 9) M. A. Huneault, H. Li, "Morphology and properties of compatibilized polylactide / thermoplastic starch blends", Polymer, Vol.48, No.1, 270-280 (2007).
- 10) J. F. Zhang, X. Sun, "Mechanical and Thermal Properties of Poly (lactic acid) / Starch Blends with Dioctyl Maleate", Journal of Applied Polymer Science, Vol.94, No.4, pp.1697-1704 (2004).
- 11) J. Zhang, X. Sun, "Mechanical Properties of Poly (lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride", Biomacromol, Vol.5, No.4, pp.1446-1451 (2004).
- 12) S. H. Lee, T. Ohkita, K. Kitagawa, "Eco-composite from poly (lactic acid) and bamboo fiber", Holzforschung, Vol.58, No.5, pp.529-536 (2004).
- 13) S. H. Lee, T. Ohkita, H. Kimura (Green Bio Inst.), K. Kitagawa (Kyoto City), "Composites of Biomass and Biodegradable Polymers", JP.2005-76025 (2005).
- 14) I. Yoshida, S. Ohbuchi, Y. Kitahara, T. Watanabe, H. Aihara, T. Nakata (Mitsui Chemicals, Inc.), "Composites and Procedures of PLA Blends", JP.2001-26658 (2001).
- 15) Y. Horibe, K. Kanamori (SHIMADZU Co.), "Procedures and Composites of Compatible Aliphatic Polyesters", JP.2001-64379 (2001).
- 16) K. Kanamori (SHIMADZU Co.), "Composites and Procedures of PLA Blends", JP.2002-37987 (2002).
- 17) Y. Horibe, K. Kanamori (SHIMADZU Co.), "Procedures and Composites of PLA Blends", JP.2002-37995 (2002).
- 18) Y. Horibe, (SHIMADZU Co.), "Procedures and Composites of Cross-linked Soft PLA Blends", JP.2002-69192 (2002).
- 19) K. Ueda, F. Matsuoka, M. Fujita (UNITIKA.Ltd.), "Composites, Procedures, Forms and Moldings of Biodegradable Polyesters", JP.2004-67894 (2004).
- 20) M. Harada, T. Ohya, K. Iida, H. Hayashi, K. Hirano, H. Fukuda, "Increased Impact Strength of Biodegradable Poly (lactic acid) / Poly (butylene succinate) Blend Composites by Using Isocyanate as a Reactive Processing Agent", Journal of Applied Polymer Science, Vol.106, pp.1813-1820 (2007).
- 21) T. Semba, K. Kitagawa, U. Ishiaku, H. Hamada, "The Effect of Crosslinking on the Mechanical Properties of Polylactic Acid / Polycaprolactone Blends", Journal of Applied Polymer Science, Vol.101, pp.1816-1825 (2006).
- 22) S. Jacobsen, H. G. Fritz, "Plasticising Polylactide - The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties", Polymer Engineering & Science, Vol.39, No.7, pp.1303-1310 (1999).
- 23) K. Y. Cho, C. H. Kim, J. W. Lee, J. K. Park, "Synthesis and characterization of poly (ethylene glycol) grafted poly (L-lactide)", Macromolecular Rapid Communications, Vol.20, No.11, pp.598-601 (1999).
- 24) T. Kanzawa (Shiga Prefecture), "Improved Polyesters", JP.2007-25714 (2007).
- 25) T. Kanzawa, "Reactive Processing and Mechanical Properties of PLA Blends", Polymer Preprints Japan, Vol.56, No.2, pp.5634 (2007).
- 26) S. Murahashi, H. Fujita, T. Kodaka, "Polymer Chemistry (4th edition)", pp.62-64, (1993) KYORITSU SHUPPAN CO., LTD.

接合技術に関する研究

－ 放電プラズマ焼結法によるAl合金とステンレス鋼との接合（２）－

機械電子・金属材料担当 所敏夫

本研究は、Al合金（A2104）とステンレス鋼（SUS316L）との板材間に中間層粉末（Al-SUS混合粉末）を挟み放電プラズマ焼結機を用いて接合を行った。その結果、Al／中間層／SUS接合は、いずれの接合条件においてもSUS/中間層界面近傍の中間層側にクラックが発生し、接合が困難であった。

1. はじめに

産業・家電等の機械部品は製品を組み立てる場合、部品同士の接合を行っている。

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

Al合金およびステンレス鋼は各種産業用等に使用されているが、両者の接合は強固な酸化皮膜が存在し軟化温度の差が大きいため難しい。

そこで、昨年度はAl合金とステンレス鋼の直接接合を放電プラズマ焼結機を用い試み¹⁾、今年度は接合材間に中間層を挟み、接合を行い、特性を調査する。

2. 実験方法

接合する元材は、アルミニウム合金（A2014）とオーステナイト系ステンレス鋼（SUS316L）板材である。

中間層は、Al粉末およびSUS316L粉末をAl-83wt%SUS316Lに配合し、遊星ボールミルを用い粉末/クロム鋼ボール=1/40の条件で2hrおよび10hr処理した粉末とした。

A2104とSUS316L（以下、A2104/SUS316L）の接合は、両者の板材間に中間層粉末を挟み放電プラズマ焼結機¹⁾を用い表1に示す条件で接合した。

表1 接合条件

昇 温 (min)	型温度 (℃)	保持時間 (min)	加圧力 (MPa)	雰囲気 (Pa)
11	525 ～ 575	5 ～ 10	49	10 ⁰ オーダ

3. 実験結果

3. 1 中間層粉末

中間層粉末として処理前、処理時間2、10hrの粉末観察結果を図1に示す。遊星ボールミルで処理することにより粉末が微細化することが確認できた。

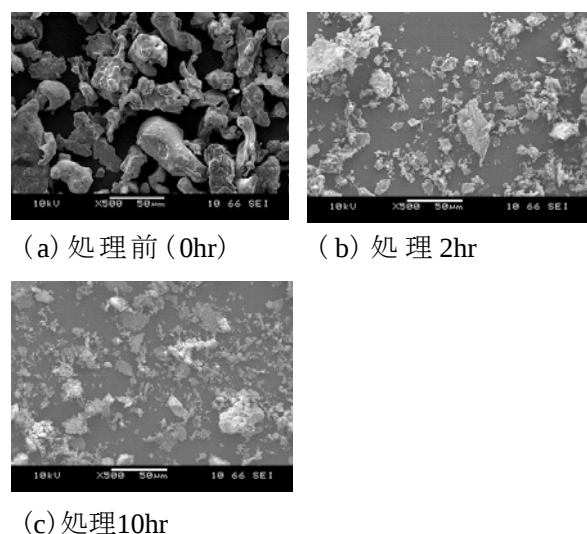
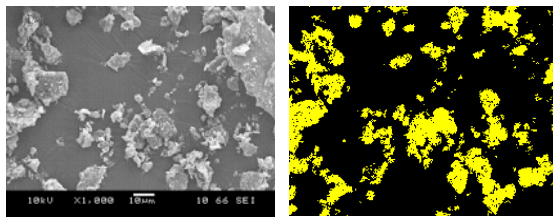


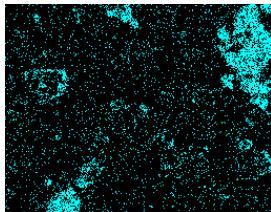
図1 処理前・処理時間2、10hr粉末

また処理時間2hrと10hr粉末の元素分析結果を図2に示す。粉末内のAlとFe分布状態から2hrに

比べ10hr粉末の方がAlとSUSが均等に合体した粉末が作製しやすいことが確認できた。

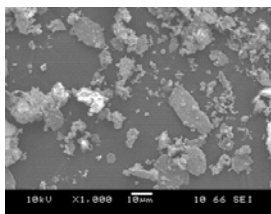


Al - K

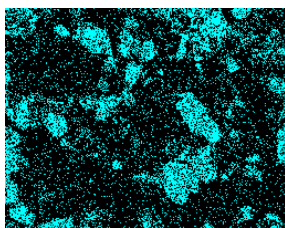


Fe - K

(a) 処理時間2hr粉末



Al - K



Fe - K

(b) 処理時間10hr粉末

図2 中間層粉末の元素分析

3. 2Al合金／SUS接合接合

多少の差はあるものの、いずれの接合条件においてもSUS/中間層界面近傍の中間層側にクラックが発生した。

そのため、SUS／中間層界面の観察を行った。その結果を図3に示す。SUS／中間層界面にはクラックは観察されなかった。そのためクラックはAl合金とSUSとの熱膨張の差により発生しているものと推定した。

またAl合金／中間層界面を観察した結果を中間層処理時間を比較して図4に示す。処理時間

2hr・10hrともAl合金／中間層界面はクラックがなく接合していた。中間層として処理時間2hrよりも10hrの方が拡散層厚さは厚く、より強固に接合されているものと推定した

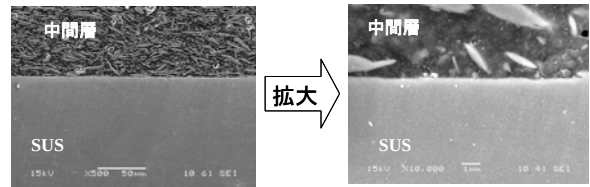
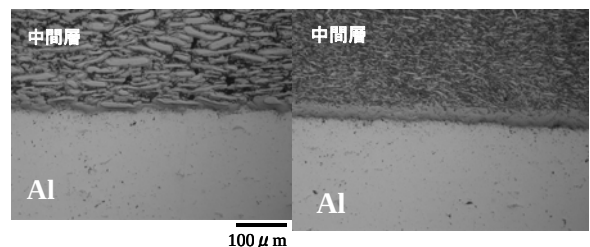


図3 SUS／中間層界面



(a) 中間層処理時間2hr (b) 中間層処理時間10hr

図4 Al合金／中間層界面

4. まとめ

Al合金(A2104)とステンレス鋼(SUS316L)との板材間に中間層粉末(Al-SUS混合粉末)を挟み放電プラズマ焼結機を用いて接合を行った。

(1) Al-SUS混合粉末を遊星ボールミルにて処理することにより微細化し、処理時間が長い方がAlとSUSが均等に合体した粉末が作製しやすかった。

(2) Al／中間層／SUS接合は、いずれの接合条件においてもSUS/中間層界面近傍の中間層側にクラックが発生した。

文献

- 1) 所敏夫:平成18年度東北部工技センター研究報告
- 2) 鍋田正雄:粉体工学会誌,30(1993)26

製造現場で利用できる変性反応等を考慮した 酵素反応速度式の導出に関する研究

環境調和技術担当 松 本 正

近年のバイオテクノロジーのめざましい発展により酵素が安価に入手できるようになり、種々の製造現場において従来の化学反応に代わり酵素反応が使われるようになってきた。酵素は優れた特長を持つが、温度や圧力によって変性するという性質も持ち合わせる。そこで、変性反応を導入した酵素反応速度式の導出を目標として、いろいろなパターンを考え反応速度式の導出を行った。その結果、細部で異なる3種類の速度式を導出した。これらの速度式をその仮定した条件で近似したり、変性反応が平衡に達したとした近似等を行って考察することにより、興味ある知見が得られた。

1. はじめに

遺伝子組み換え技術等、近年のバイオテクノロジーのめざましい発展により酵素が安価に入手できるようになり、種々の製造現場において従来の化学反応に代わり酵素反応が使われるようになってきた。酵素反応は、基質特異性が高い、触媒能力が高い、温和な温度・圧力条件でも反応が進行する、低環境負荷である等優れた性質を持つ反面、酵素の本質はタンパク質であり温度や圧力、pH等の反応条件により変性が起こり活性な酵素量が減少するという性質もある。酵素反応を検証・考察するための反応速度式は古くから考案されているが、変性反応や酵素基質複合体を複数生成するようなケースを盛り込んだ酵素反応速度式はほとんど提出されていないのが現状である。しかしながら、実際の製造現場においては反応

途中に変性反応が起きたり、酵素基質複合体が複数個生成していると考えられる場合等特殊なケースが多々あり、一般的な反応速度式では解析が困難になることも多々ある。

そこで、本研究においては変性反応や酵素基質複合体を複数個生成する場合等特殊なケースを盛り込んだ製造現場で利用できる酵素反応速度式の導出を目標として、反応速度式の考案を行った。（平成19年度は、反応途中に変性反応が起きるケースについて検討を行った。）なお、本研究における酵素反応は基質結合過程一段階、加水分解過程一段階のミハエリス－メンテン型で進行するものとし、変性反応は二状態転移によるものと仮定して速度式の導出を行った。また、反応中は $[E]_0$ 、 $[S]$ の条件が成立しているものとし、表記には原則的に表1に示す記号を使用した。

表1 本研究で原則的に用いた表記

$[E]_0$: 全酵素濃度（酵素初濃度）、 $[E_N]$: 未変性酵素濃度、 $[E_D]$: 変性酵素濃度	
$[S]$: 基質濃度、 $[ES]$: 酵素基質複合体の濃度	
K_x : ES_x が生成する反応の結合定数（ k_{+x} 、 k_{-x} はそれぞれ正反応と逆反応の速度定数）	
k_{catx} : ES 複合体よりグルコシド結合が加水分解される真の速度定数	
k_D : 変性反応の速度定数	k_N : 再生反応の速度定数

* 基本的に_Nがつけば未変性、_Dがつけば変性状態を表す

2. 基本的なミカエリス - メンテン型酵素反応

まずは、本研究の導入にあたり教科書等に一般的に掲載されている基本的な酵素反応速度式の復習を行う。酵素反応速度式の導出においては、一般的に迅速平衡法と定常状態近似法があるが、ここではより汎用性の広い定常状態近似法を用いた。

図-1に示す基本的な酵素反応速度式においては、酵素種の保存則と反応の初期における酵素基質複合体ESの定常状態近似により、(2-1)式および(2-2)式が得られる。(2-2)式の変形により(2-2')

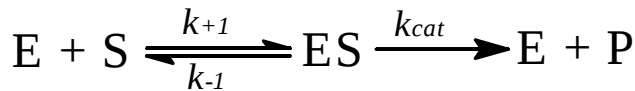


図-1 基本的な酵素反応式

$$[E]_0 = [E] + [ES] \text{-----} (2-1)$$

$$d[ES]/dt = k_{+1}[E][S] - (k_{-1} + k_{cat})[ES] = 0 \text{-----} (2-2)$$

$$\frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_{+1}} = K_m \text{-----} (2-2')$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]} \text{-----} (2-3)$$

$$v = k_{cat}[ES] = \frac{k_{cat}[E]_0[S]}{K_m + [S]} \text{-----} (2-4)$$

$$\frac{K_m}{[S]} \left\{ \frac{[E]}{[ES]} \right\} v = (k_{cat}/K_m)[E]_0[S] \text{-----} (2-5)$$

$$\frac{K_m}{[S]} \left\{ \frac{[E]}{[ES]} \right\} v = k_{cat}[E]_0 \text{-----} (2-6)$$

式が得られ、これと(2-1)を連立して解くと(2-3)式が得られる。全体の酵素反応速度は酵素基質複合体濃度[ES]に生成物に変化する反応の速度定数 k_{cat} を乗じたものになるから(2-4)式のとおりとなる。

(2-4)式は基質濃度[S]とミカエリス定数 K_m との関係において、 $K_m \ll [S]$ の場合は(2-5)式のとおり、 $K_m \gg [S]$ の場合は(2-6)式のとおり簡略化される。

3. 変性反応を伴う場合の速度式 (1)

遊離酵素のみが変性する場合

図-1の基本的な酵素反応式において酵素が変性を受ける場合、一般的には遊離酵素E、酵素基質複合体ESの両方が変性すると考えられるが、基質濃度[S]によっては片方がほとんど存在せず、もう一方のみが変性することもあり得る。本研究では、想定されるいろいろなパターン（実際には

存在しないものもあるかも知れないが）を考えることにより導出される速度式を比較して考察することにより、新たな知見を得ようと考え、まずは図-2に示す遊離酵素のみが変性するケースを考えた。酵素種の保存則と反応の初期における酵素 E_N と酵素基質複合体 $E_N S$ の迅速平衡により(3-1)式および(3-2)式が得られる。 $[E_N]$ の経時変化は(3-3)式のとおりとなり、 $t=0$

のとき $[E_N] = [E]_0 K_m / (K_m + [S])$ により (3-3) と生成物Pの生成速度 v は (3-5) 式のとおりとなる。
 式の微分方程式を解くと (3-4) 式のとおりとなり、
 $[E_N]$ の $[E_N S]$ との関係の (3-2) 式を導入して求め

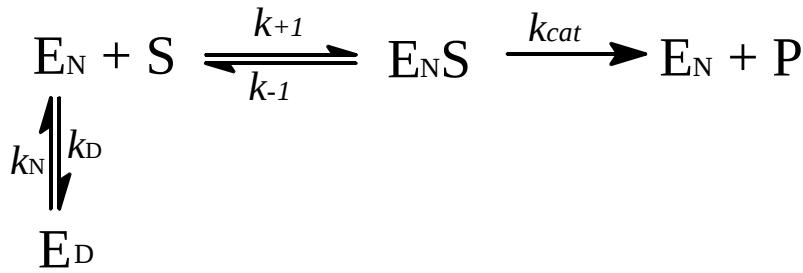


図-2 遊離酵素のみが変性する酵素反応式

$$[E]_0 = [E_N] + [E_D] + [E_N S] \text{-----} (3-1)$$

$$\frac{[E_N][S]}{[E_N S]} = K_m \text{-----} (3-2)$$

$$\begin{aligned}
 d[E_N]/dt &= k_N[E_D] - k_D[E_N] - k_{+1}[E_N][S] + (k_{-1} + k_{cat1})[E_N S] \\
 &= k_N[E_D] - k_D[E_N] = k_N([E]_0 - [E_N] - [E_N S]) - k_D[E_N] \\
 &= k_N\left([E]_0 - [E_N] - \frac{1}{K_m}[E_N][S]\right) - k_D[E_N] \\
 &= k_N[E]_0 - \left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)[E_N] \text{-----} (3-3)
 \end{aligned}$$

$$[E_N] = \frac{[E]_0}{k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]} \left[k_N + \frac{k_D K_m}{K_m + [S]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)t\right\} \right] \text{-----} (3-4)$$

$$\begin{aligned}
 v = k_{cat}[E_N S] &= \frac{k_{cat}}{K_m}[E_N][S] = \frac{k_{cat}[E]_0[S]}{K_m\left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)} \left[k_N + \frac{k_D K_m}{K_m + [S]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)t\right\} \right] \\
 &= \frac{\frac{k_{cat}}{k_N}[E]_0[S]}{K_m\left(1 + \frac{k_D}{k_N}\right) + [S]} \left[k_N + \frac{k_D K_m}{K_m + [S]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)t\right\} \right] \text{-----} (3-5)
 \end{aligned}$$

4. 変性反応を伴う場合の速度式 (2) E S 複合体のみが変性する

3と同様に図-3に示す遊離酵素のみが変性するケースを考えた。反応の初期における酵素E_Nと酵素基質複合体E_{NS}の迅速平衡により(4-1)

式および(4-2)式が得られる。

[E_{NS}]の経時変化は(4-3)式のとおりとなり、t=0のとき [E_N] = [E]₀ Km / (Km + [S]) により(4-3)式の微分方程式を解くと(4-4)式のとおりとなり、生成物Pの生成速度 v は(4-5)式のとおりとなる。

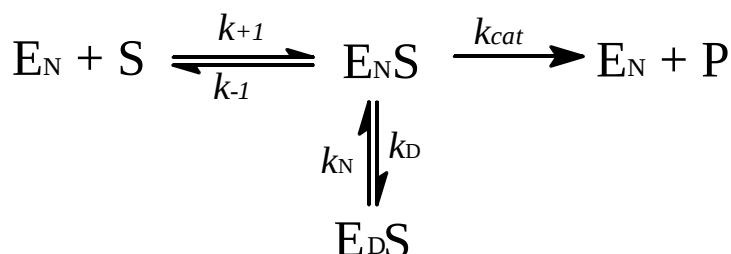


図-3 E S 複合体のみが変性する酵素反応式

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}_N] + [\text{E}_N\text{S}] + [\text{E}_D\text{S}] \quad \text{--- (4-1)}$$

$$\frac{[\text{E}_N][\text{S}]}{[\text{E}_N\text{S}]} = K_m \quad \text{--- (4-2)}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{E}_N\text{S}]}{dt} &= k_{+1}[\text{E}_N][\text{S}] - (k_{-1} + k_{cat} + k_D)[\text{E}_N\text{S}] + k_N[\text{E}_D\text{S}] \\
 &= k_N[\text{E}_D\text{S}] - k_D[\text{E}_N\text{S}] = k_N([\text{E}]_0 - [\text{E}_N] - [\text{E}_N\text{S}]) - k_D[\text{E}_N\text{S}] \\
 &= k_N\left([\text{E}]_0 - \frac{K_m}{[\text{S}]}[\text{E}_N\text{S}] - [\text{E}_N\text{S}]\right) - k_D[\text{E}_N\text{S}] \\
 &= k_N[\text{E}]_0 - \left(k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[\text{S}]}\right)[\text{E}_N\text{S}] \quad \text{--- (4-3)}
 \end{aligned}$$

$$[\text{E}_N\text{S}] = \frac{[\text{E}]_0}{k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[\text{S}]}} \left[k_N + \frac{k_D[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[\text{S}]}\right)t\right\} \right] \quad \text{--- (4-4)}$$

$$\begin{aligned}
 v &= k_{cat}[\text{E}_N\text{S}] = \frac{k_{cat}[\text{E}]_0}{k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[\text{S}]}} \left[k_N + \frac{k_D[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[\text{S}]}\right)t\right\} \right] \\
 &= \frac{k_{cat}}{k_N + k_D} \frac{[\text{E}]_0[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \left[k_N + \frac{k_D[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[\text{S}]}\right)t\right\} \right] \quad \text{--- (4-5)}
 \end{aligned}$$

5. 変性反応を伴う場合の速度式 (3)

遊離酵素、E S 複合体とも変性するが、変性・再生の速度定数が両者で同じ場合

次に図-4に示す遊離酵素、ES複合体とも変性するが、変性・再生の速度定数が両者で同じケースを考えた。酵素種の保存側と反応の初期における酵素 E_N と酵素基質複合体 E_NS の迅速平衡により(5-1)式および(5-2)式が得られる。

$[E_N]$ および $[E_NS]$ の経時変化より、(5-3)式および(5-4)式が得られ、(5-3)式+(5-4)式を実行し(5-5)式とし、 $t=0$ のとき $[E_N] + [E_NS] = [E]_0$ により解くと(5-6)式が得られる。(5-1)式と(5-2)式を連立して解きこれに(5-6)式を代入することにより、生成物Pの生成速度 v は(5-7)式のとおりに求まる。

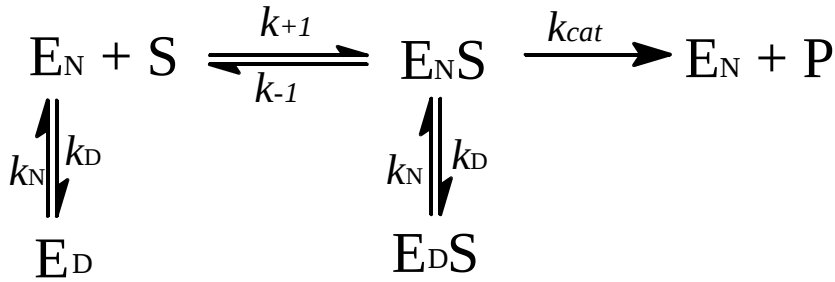


図-4 遊離酵素、E S 複合体が同じ速度定数で変性・再生する酵素反応式

$$[E]_0 = [E_N] + [E_D] + [E_NS] + [E_DS] \quad \text{--- (5-1)}$$

$$\frac{[E_N][S]}{[E_NS]} = K_m \quad \text{--- (5-2)}$$

$$d[E_N]/dt = k_N[E_D] - k_D[E_N] - k_{+1}[E_N][S] + (k_{-1} + k_{cat})[E_NS] \quad \text{--- (5-3)}$$

$$d[E_NS]/dt = k_N[E_DS] - k_D[E_NS] + k_{+1}[E_N][S] - (k_{-1} + k_{cat})[E_NS] \quad \text{--- (5-4)}$$

$$d([E_N] + [E_NS])/dt = k_N([E_D] + [E_DS]) - k_D([E_N] + [E_NS]) \quad \text{--- (5-5)}$$

$$[E_N] + [E_NS] = \frac{[E]_0}{k_N + k_D} [k_N + k_D \exp\{-(k_N + k_D)t\}] \quad \text{--- (5-6)}$$

$$v = \frac{k_{cat}[S]}{K_m + [S]} ([E_N] + [E_NS]) = \frac{k_{cat}[E]_0[S][k_N + k_D \exp\{-(k_N + k_D)t\}]}{(K_m + [S])(k_N + k_D)} \quad \text{--- (5-7)}$$

別の考え方として、酵素分子の未変性系(Native system)と変性系(Denature system)を考え、未変性系において通常の酵素反応が営まれるとして、速度式を誘導することも考えられる。この方法では(遊離酵素 + 酵素基質複合体)が一組の変性・再生の速度定数を持つことになるが、これは先に求めた遊離酵素と酵素基質複合体が別々に同じ速度定数で変性・再生を行うことと同じ意味になる。

この考え方において、未変性系は2の基本的な酵素反応であり、最初に取り扱った教科書的な反応速度式(2-4)式と同じになる。ただし(2-4)式

における $[E]_0$ は、ここではある時間における全未変性酵素濃度 $[E_N]$ となり(5-8)式のとおりとする。

一方、 $[E_N]$ の経時変化は全くシンプルに(5-9)式の微分方程式を、 $t=0$ の時 $[E_N] = [E]_0$ の条件により解くことにより(5-10)式となり、これを(5-8)式に代入することにより全体の速度式は(5-11)式のとおり誘導できる。これは(5-7)式と全く同じである。前述のとおり基本的な考え方が同じであるので、同じ式が得られることは当然のことではある。

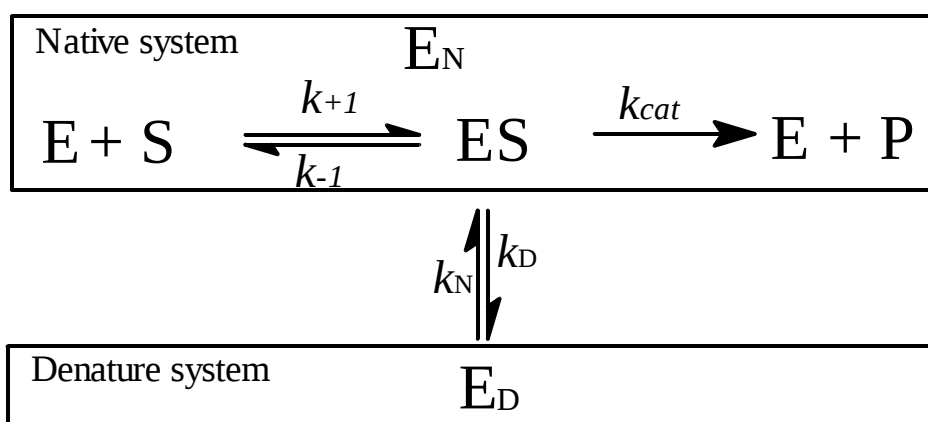


図-5 未変性系、変性系の考えを導入した酵素反応式

$$v = k_{cat}[ES] = \frac{k_{cat}[E_N][S]}{K_m + [S]} \quad \text{----- (5-8)}$$

$$d[E_N]/dt = k_N[E_D] - k_D[E_N] \quad \text{----- (5-9)}$$

$$[E_N] = \frac{[E]_0}{k_N + k_D} [k_N + k_D \exp\{-(k_N + k_D)t\}] \quad \text{----- (5-10)}$$

$$v = \frac{k_{cat}[E_N][S]}{K_m + [S]} = \frac{k_{cat}[E]_0[S][k_N + k_D \exp\{-(k_N + k_D)t\}]}{(K_m + [S])(k_N + k_D)} \quad \text{----- (5-11)}$$

6. 誘導した変性反応を伴う反応速度式 3 種についての考察

遊離酵素のみが変性するとして誘導した(3-5)式は遊離酵素が主として存在する反応条件 K_m [S]でよく合致すると考えられる。実際に、この条件で(3-5)式を近似すると(3-5')式となり、(5-7)式を同条件にて近似した式と一致する。同様に、酵素基質複合体のみが変性するとして誘導した(4-5)式は酵素基質複合体が主に存在する反応条件 K_m [S]でよく合致すると考えられる。実際に、この条件で(4-5)式を近似すると(4-5')式となり、(5-7)式を同条件にて近似した式と一致する。一般的に、酵素反応実験においては K_m [S]あるいは K_m [S]の条件が選択されるため、これらの反応速度式はどれも正しいと考えられるが、条件が限定されない(5-7)式がより一般的な式と考えられる。ただし、(5-7)式においても遊

離酵素と酵素基質複合体の変性、再生の速度定数が等しいという仮定がある。このために、遊離酵素と酵素基質複合体の両方が変性し、両方の変性、再生の速度定数が異なる場合の反応速度式の誘導を試みているが、本年度においては導出に至らなかったため、来年度の課題として取り組む予定である。ここで感覚的な話になって恐縮であるが、遊離酵素 E_N と酵素基質複合体 E_{NS} がたとえ違った速度定数を持ったとしても、 E_N と E_{NS} との速い平衡により調整され、結局は(5-7)式と同じようになるのではないかと考えられる。すなわち、(5-7)式を変性反応を伴う酵素反応の一般的な速度式として用いて差し支えないと思われる。このことの是非については、来年度、遊離酵素と酵素基質複合体の両方が変性し、両方の変性、再生の速度定数が異なる場合の反応速度式を誘導した後に行うこととしたい。

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[S][k_N + k_D \exp\{-(k_N + k_D)t\}]}{K_m(k_N + k_D)} \quad \text{--- (3-5')}$$

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[k_N + k_D \exp\{-(k_N + k_D)t\}]}{k_N + k_D} \quad \text{--- (4-5')}$$

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[S][k_N + k_D \exp\{-(k_N + k_D)t\}]}{(K_m + [S])(k_N + k_D)} \quad \text{--- (5-7)}$$

次に、反応時間 t が十分に大きい場合すなわち $t = \infty$ の場合を考えると、変性反応が平衡に達し反応速度式は単純化されるために、3 種の誘導の仕方による反応速度式の特徴を捉えることができる。

変性反応の平衡定数を K_D とおくと、定義により k_N と k_D の関係は(6-1)式のとおりとなる。(3-5)式、(4-5)式および(5-7)式を $t = \infty$ の条件で近似した後、(6-1)式を代入して K_D を用いた式に変性すると、それぞれ(3-5'')式、(4-5'')式および(5-7'')式のとおりとなる。

酵素反応式において k_{cat} はその酵素の触媒能力

を表し、 K_m は基質との親和力を表す定数である。なお、 k_{cat} が大きいほど触媒能力は高く、 K_m が小さいほど親和力は大きくなる。ここで $1 + K_D$ は酵素の変性に伴うこれらの定数に変化を与える係数(変性がない場合は $K_D=0$ であり $1 + K_D=1$)と考えると興味深い知見が得られる。すなわち、(3-5'')式においては酵素の変性が起これば酵素と基質の親和力が小さくなることで、反応速度に影響が及ぶこととなる。 k_{cat} の項には変性の係数が入っていないため基質濃度[S]を大きくすれば最大速度に達し変性の影響はないことになるが、この式は元々遊離酵素のみが変性するという仮定の

下の速度式であり、酵素基質複合体が主な酵素種となる K_m [S]においては変性の影響が表現できないのは当然である。 K_m [S]で近似すれば $1 + K_D$ は k_{cat} の項にかかり、変性反応は結局は k_{cat} を $1/(1 + K_D)$ 倍にして触媒能力を低くすることと同等となる。

同様に(4-5'')式について考えると、酵素の変性が起これば酵素と基質の親和力が小さくなること(K_m が $1/(1 + K_D)$ 倍になる)と触媒能力を低くする(k_{cat} が $1/(1 + K_D)$ 倍になる)ことで反応速度に影響が及ぶこととなる。 K_m が小さくなることは酵素反応にとって有利であると思われるが、本速度式は K_m [S]の条件で成立するものであり、元々近似的に K_m 項は無くなるので実質的には影響しない。すなわち、この式においても変性反応は結局は k_{cat} を $1/(1 + K_D)$ 倍にして触媒能力を低くすることで反応速度に影響する(遅くなる)こととなる。

(5-7'')式は見てのとおり酵素の変性は k_{cat} を $1/(1 + K_D)$ 倍にすることで反応速度に影響が及ぶ(遅くなる)こととなり、3種の反応速度式とも変性反応はいずれも k_{cat} を $1/(1 + K_D)$ 倍にすることで反応速度に影響を与える(遅くなる)と言うリーズナブルな結論になった。

$$K_D = \frac{k_D}{k_N} \text{---(6-1)}$$

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[S]}{K_m(1 + K_D) + [S]} \text{---(3-5'')}$$

$$v = \frac{\frac{k_{cat}}{1 + K_D}[E]_0[S]}{\frac{K_m}{1 + K_D} + [S]} \text{---(4-5'')}$$

$$v = \frac{k_{cat}}{1 + K_D} \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]} \text{---(5-7'')}$$

7. 今後の課題

(1)遊離酵素および酵素基質複合体ともに変性し、変性・再生の速度定数がそれぞれ違うと仮定した場合の速度式を完成させる。

(2)酵素基質複合体を複数個持つような酵素反応において、それぞれの複合体より生成する生成物の速度を表す反応速度式の導出を試みる。

(平成20年度の研究内容として設定する。)

(3)本研究は現段階では机上の計算であるため、実際の酵素反応と如何に結びつけて実用化していくかについて検討する必要がある。

参考文献

- (1)廣海啓太郎：酵素反応、岩波書店(1991)
- (2)Laidler,K.J.:The Chemical Kinetics of Enzyme Action, Oxford Univ. Press(1973)
- (3)巻本彰一，和田彩，谷口吉弘：ズブチリシン BPN'の熱および圧力変性機構，材料，**45**，274 (1996)
- (4)大西正健：酵素の科学、学会出版センター (1997)
- (5)大西正健：酵素反応速度論実験入門(上野川修一、駒野徹、志村憲助、中村研三、山崎信行編集生物化学実験法21)学会出版センター(1997)

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

環境調和技術材料担当	宮川 栄一
環境調和技術材料担当	神澤 岳史
滋賀県立大学材料科学科	田中 皓
滋賀県立大学材料科学科	徳満 勝久
上西産業株式会社	梶 正嗣

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

1. はじめに

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



一般廃プラ



異物除去



粉碎



リサイクルペレット



リサイクルプランタ



2. 内容および実施結果

（１）限定的な一般販売用のプランタの販売と市場アピールについて

- ・限定的な一般販売用プランタの販売依頼

- 県内チェーンストア販売店（アヤハディオ）に限定的な販売の依頼 承諾

- 平成１９年９月上旬より県内チェーンストア販売店にて販売スタート

- ・販売アピールと市場反応の検討

- 平成１９年９月の販売スタート時に販売店店頭で滋賀県立大学，滋賀県東北部工業技術センター，上西産業(株)スタッフで販売アピールと市場動向の調査



2007/9/9 アヤハ瀬田店での販売風景

○平成19年9月 滋賀ビジネスメッセにて取り組みと商品アピール

○平成19年10月 びわ湖環境メッセにて取り組みと商品アピール

○平成20年1月 東京都内の園芸関係展示会にて取り組みと商品アピール

○平成20年1月 京都府内の園芸関係展示会にて取り組みと商品アピール

・新たな適用モデル《新商品》の調査・研究

○より市場に受け入れていただける現行モデルではない新商品の調査・研究

(2) 商品の安定生産について

・商品の生産

○平成19年7月に限定販売用のプランタの生産 まだ、流動性と安定的な生産性に問題あり

・安定生産のために

○安定生産のための原料の確保 県内企業と相談

○流動性向上のための添加剤の調査・研究

・新たな適用モデル《新商品》の調査・研究

○流動性構造面から現行モデルより優れた新商品の調査・研究

(3) 資源回収の検討

・店舗でのプランターの回収の実験的取り組み

○平成19年11月に店舗でのプランター回収の試験的な実施 ユーザーと店舗の意識の検討

○平成20年春の回収イベント向けの回収方法の検討 県内チェーンストア販売店の担当者と相談

・資源回収再生企業との取り組み

○滋賀ビジネスメッセで交流させていただいた(株)エコパレット滋賀と回収方法の検討。

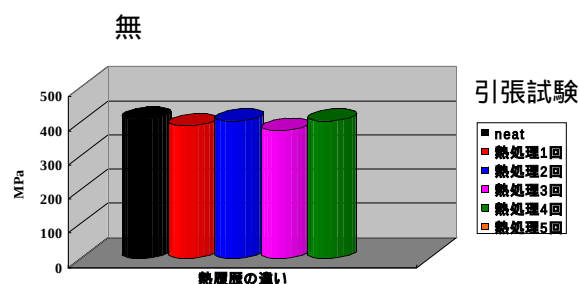
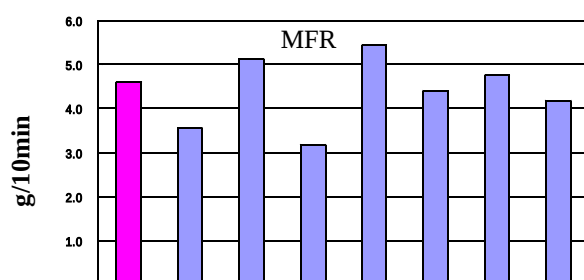
回収資源活用 of 検討

・資源回収の法的な対応について

○甲賀市役所、大津市役所、滋賀県庁への問い合わせと相談

(4) MFR の改善と熱劣化の影響

流動性を改質するため、ステアリン酸、シヨウ酸ナトリウム、MI-UP、シヨウ酸ナトリウム + MI-UP、サンワックス 151-P、161-P、ビスコール 550-P を添加し、MFR への改善効果を測定した。また、サンプルの熱劣化が物性にどれだけ影響を与えるか調べるため、熔融混練を1～5回行い、それぞれのサンプルでの引張試験を行った。



3. まとめと今後の方針

添加物によるMFRの顕著な改善は見られなかった。また、5回までの熱サイクルでは引張試験において物性の著しい低下は見られず、プランタは約5回までなら熱熔融再生可能であると考えられる。

今後、メルトフローの改良として、パーカドックスを検討し、最適配合比率を検討する。

滋賀県内発生の廃棄物を循環資源として使用し、新しい原材料ペレットを検討する。

滋賀県リサイクル製品の認定申請を行い、H20年度環境ビジネスメッセまでの認定取得を目指す。

マスコットを使った回収イベントを行い、リサイクルプランタの広報普及を図る。

浜ちりめんの洋装化に関する研究 (3)(共同研究)

- ブラックフォーマルウェアとしての適応性 (2) -

繊維・高分子担当

石坂 恵

滋賀県立大学人間文化学部 森下あおい

長浜の地場産業である浜ちりめんについて、ブラックフォーマルウェアとしての適応性の検証を目的に、幅広い年代を対象とした素材のイメージ・テクスチュアの評価実験とその実験結果から関係すると考えられる物性値の評価との関連を検討した。その結果、ちりめん地には、イメージについて年代間に差がみられた。また、ブラックフォーマルウェアにより適したちりめんの開発の方向性として、なめらかなしぼ、適度な重み、色味のよさの3点を導いた。その他、消費性能に関する評価として、寸法変化の測定を行った。

1. はじめに

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

ちりめん地に対する消費者の意識調査¹⁾の結果から、“よいものを長く着る”ブラックフォーマルウェアの生地により適しているのではないかと考え、昨年からブラックフォーマルウェア素材としての浜ちりめんの可能性について検討を行っている。

昨年は、ちりめんに比較的なじみが薄い学生を対象にイメージ・テクスチュアの評価実験を行ったが、今年は、和服に比較的馴染みが深い高い年齢層を含めた幅広い年代を対象とし、年代別の評価の違いを検討することで、活かすべき素材の方向性(ターゲットとなる年代等)を探ることを目的とした。

また、物性との関連、消費性能としての寸法変化を検討し、ちりめんの改良点を明確にしようと考えた。

2. 方法

2. 1 試料

試料は、洋服地として使われているポリエステルちりめん1種を含むちりめん地7種とブラックフォーマルウェア用の洋服地6種の計13種とした。試料の詳細を表1に示す。古代、一越、変わり一越、変わり三越、東雲は代表的な浜ちりめんである。精華は新潟で織られているちりめんであるが、しぼ立ちが小さく、薄手で洋服地に近いと考えられたため、比較のために試料に加えた。ちりめん地は全て黒色に染色している。

表1 試料の詳細

名称	素材	組織	厚さ(mm)	密度(本/cm)		実測織度(D)		重さ(g/m ²)
				経	緯	経	緯	
古代 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.47	80	17	81	420	159.5
一越 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.33	95	25	81	243	148.9
変わり一越 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.32	58	23	108	339	153.5
変わり三越 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.36	56	23	108	312 平糸 336	142.2
東雲 (浜ちりめん)	綿100%	平	0.39	61	23	108	285 平糸 252	149.0
精華	綿100%	平	0.30	53	23	135	297	137.7
ポリエステルちりめん	ポリエステル100%	平	0.41	113	25	41	150	184.5
モランナベネシャン	ポリエステル100%	朱子	0.43	57	32	177	171	201.3
フォーマルバックサテン ストレッチ	ポリエステル100%	二重	0.53	82	44	138	91	210.9
ハイオックス	ポリエステル100%	急斜文	0.65	75	35	152	137	267.3
カシドストレッチ	ポリエステル100%	飛斜文	0.47	80	42	143	101	221.3
ミルバジョーゼット	ポリエステル100%	梨地	0.39	65	33	100	178	164.6
コンジャンクストレッチ	ポリエステル100%	たて二重	0.54	99	53	128 106	104	233.1

2. 2 素材のイメージ・テクスチュアの評価実験

ちりめん地と洋服地のサンプルについて、被験者に自由に素材を触ってもらい、感性ワード²⁷項目の形容詞対について5段階のSD法による評価実験を行った。試料の寸法は10cm × 10cmと

し、試料名は表記せず、ちりめん地と洋服地を分けてランダムに番号をつけた。評価者は 20 代後半から 70 代前半の女性 40 名である。表 2 に評価者の年齢を示す。

表2 評価者の年齢

被験者の年齢	人数(人)	
20代	2	14
30代	12	
40代	9	19
50代	10	
60代	3	7
70代	4	
計	40	

評価項目は、滋賀県立大学にて先に行ったちりめん地の意識調査と、フォーマルウェア、及び一般的な洋服に関する文献を基に、フォーマルウェア、及び一般的な洋服のデザインを評価する際に重要と考えられる形容詞を抽出した。

得られた平均値について、SD プロフィールを作成し、因子分析および相関分析を行った。

2.3 物性値の測定

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

2.4 色味の検討

試験結果で得られた知見をもとに、色味を濃くする方法を調査した。

2.5 寸法変化の検討

JISL1096 8.64 織物の寸法変化の測定方法により、浸透浸せき法（C 法）とドライクリーニング法（J-2 法）を行った。

3. 結果および考察

3.1 素材のイメージ・テクスチュアの評価

(1) 素材の評価結果

評価の全体的な傾向は、昨年行った女子大学生を対象とした評価と同様であり、どのちりめん地よりも他の洋服地の方が「好ましい」の評価が高かった。ちりめん地は、「好ましい」の評価が高いものから、一越、精華、ポリエステルちりめん、変わり一越、東雲、変わり三越、古代の順であり、しぼの大きい古代よりも一越や精華などしぼを抑えたものが好まれる傾向があった。

図 1-1、1-2 に、素材のイメージ・テクスチュアの評価について洋服地と和服地の平均値について年代別の SD プロフィールを示す。洋服地の年代別の差が全体的に少ないのに対し、ちりめん地は「優雅さ」「現代的」「上品さ」など特にイメージに年代間の差がみられた。平均したちりめん地の好ましさの評価では、60 ～ 70 代、20 ～ 30 代、40 ～ 50 代の順に高い評価となっており、浜ちりめんに質の高さのイメージを持っている比較的高齢層、及びちりめん地を新しく感じる若い年代層へのターゲット可能性が考えられた。

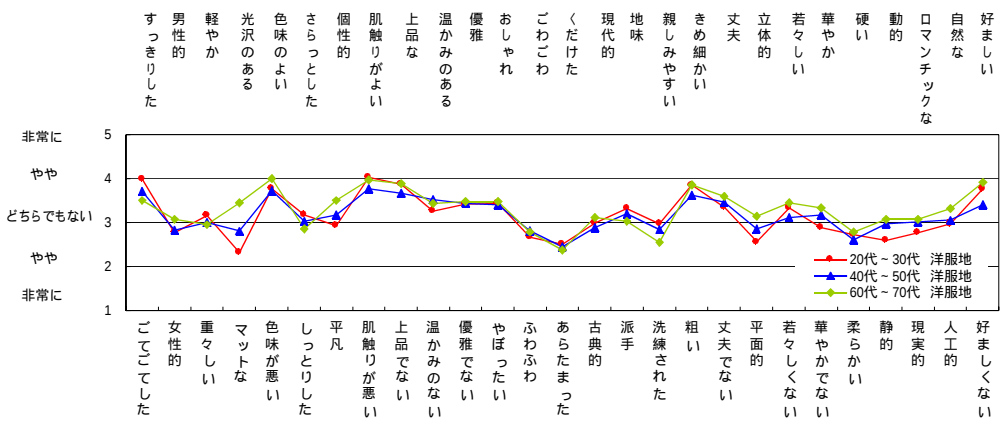


図1-1 SDプロフィール（洋服地）

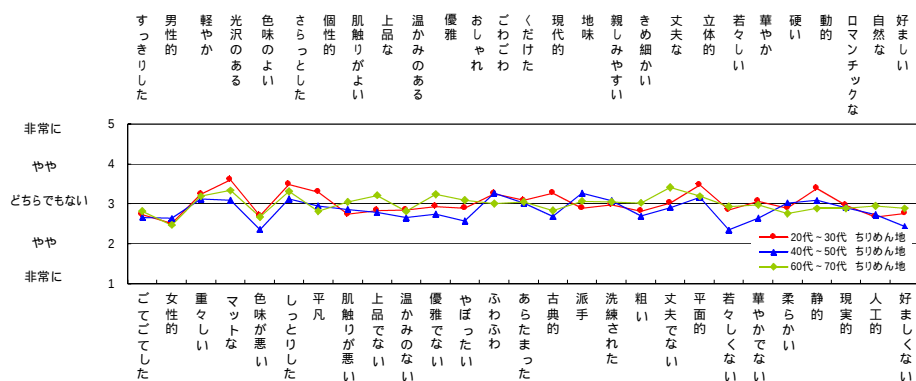


図1-2 SDプロフィール（和服地）

（２）因子分析の結果

表 3 に、テクスチャ評価語についての因子分析結果を示す。累積寄与率 92.3%で 3 因子が抽出された。第 1 因子は「ごてごてした」「粗い」の項目で因子負荷量が大きく、表面の滑らかさの因子と解釈した。第 2 因子は「しっとりした」「重々しい」の項目から、重量感の因子、第 3 因子は色調の因子と解釈した。

表3 因子負荷量（テクスチャ評価語）
（Varimax 回転後）

評価項目	因子1	因子2	因子3
ごてごてした	0.9297	0.1547	0.3247
粗い	0.8579	-0.3253	0.3963
人工的	0.7308	-0.2754	0.4376
肌触りが悪い	0.7257	-0.2948	0.6205
柔らかい	-0.8840	-0.3081	-0.0970
平面的	-0.9094	-0.2425	-0.0058
ふわふわ	-0.9190	0.1769	-0.2864
しっとりした	0.2050	0.9493	-0.1605
重々しい	0.5745	0.7902	-0.1967
温かみのない	0.1753	-0.7596	0.5690
女性的	0.1188	-0.8976	0.0881
丈夫でない	0.0336	-0.9270	0.2695
色味が悪い	0.4265	-0.2842	0.7976
マットな	-0.2957	0.5733	-0.6577
寄与率(%)	41.44	33.25	17.63
累積寄与率(%)	41.44	74.69	92.31

3.2 「好ましさ」と物性値の関連について

テクスチャに関する因子に関連する物性値として、表面特性、重量、明度を測定し、「好ましさ」との相関を調べた。その結果を図 3-1、3-2、3-3 に示す。

図 3-1 に、縦軸を「好ましい - 好ましくない」の平均評価得点、横軸を SMD（表面粗さ）とした相関図を示す。SMD は表面の凹凸の変動で、値が大きいほど表面の凹凸が大きいことを表す。なめらかであるほど好ましいと評価されていることが明らかになった。

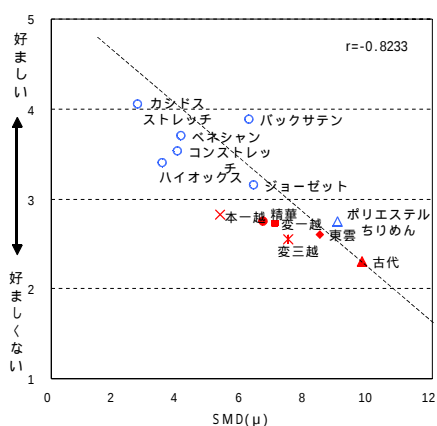


図3-1 「好ましさ」とSMDの関係

図 3-2 に、縦軸を「好ましい - 好ましくない」の平均評価得点、横軸を重量とした相関図を示す。

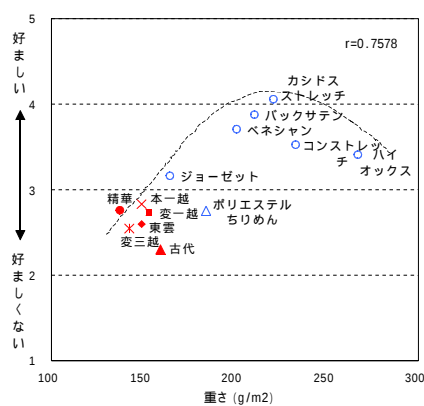


図3-2 「好ましさ」と重さの関係

重さは 200 ~ 230g/m² 程度の重さが好ましい評価が高いことが分かった。

図 3-3 に、縦軸を「好ましい - 好ましくない」の平均得点、横軸を明度 L*とした相関図を示す。洋服地とちりめん地に明度の差があることが分かり、明度が低く、より黒い色の方が好まれる結果となった。好まれる明度として L*が 11 以下であ

ることが一つの目安とあると考えられた。

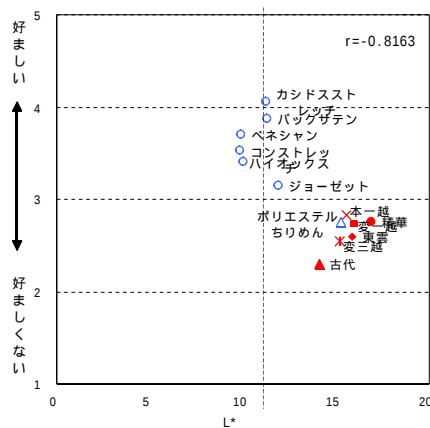


図3-3 「好ましさ」と明度L*の関係

3.3 色味の検討

3.2 で明らかとなった物性について、まず始めに色味を改善する方法を検討した。図4に黒染をした試料と黒染後に濃染加工を行った試料について測色した結果を示す。濃染加工はシリコンを含む溶液につけ込み、熱をかけることにより糸の表面にシリコン系の樹脂で皮膜を作ることにより光を拡散させ、より黒くみせる加工である。この加工を行うことにより、好ましさの評価が高かった試料（カシドストレッチ $L^*=11.3$ ）と同じ程度に明度が低くなり、この方法で改善できることが分かった。

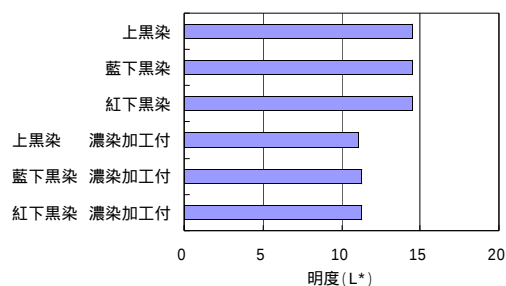


図4 濃染加工による明度の変化(変わり一越)

3.4 寸法変化の検討

消費性能で問題となる洗濯による寸法変化を確認するため、浸透浸せき法とドライクリーニング法での寸法変化を測定した。その結果を表4に示す。JISL4107 一般衣料品の外衣類及び中衣類用表地の寸法変化率は $\pm 3\%$ とされている。ちりめ

んは、水洗いでは縮みが大きいですが、ドライクリーニングで対応すればよいことが分かった。ただし、日常の中で、不注意により水に触れることも考えられるため、縮みを抑えるよう改良する必要があると思われる。

表4 寸法変化の結果

試料	浸透浸せき法 (C法)		ドライクリーニング 法	
	寸法変化(%)		寸法変化(%)	
	たて	よこ	たて	よこ
古代	-17.3	-17.1	-1.0	-1.5
一越	-11.1	-12.6	-0.5	-1.0
変わり一越	-10.8	-1.6	-0.5	-0.5
変わり三越	-10.1	-1.0	-1.0	-0.5
東雲	-13.3	-2.5	-0.5	0.0
精華	-6.3	-0.3	-1.0	-0.5
ポリエステルちりめん	0.0	0.0	-0.5	-0.5
モランナベネシャン	0.0	0.0	—	—
ブオーマル バックサテンストレッチ	0.0	0.0	—	—
カシドストレッチ	0.0	0.0	-0.5	0.0
ハイオックス	-0.3	-0.2	—	—
ミルベジョーゼット	0.0	0.0	—	—
コンジュンクストレッチ	0.0	0.0	—	—

4. まとめ

イメージ・テクスチャの評価実験の結果、洋服地とちりめん地の特徴が明らかになり、比較的高齢層や若い年代層へのターゲット可能性が考えられた。また、ちりめんを好ましいブラックフォーマルウェア生地にするための開発の方向性として、なめらかなしぼ、適度な重み、色味の良さが重要であることを見出せた。色味については、濃染加工により改善できることが分かった。今後、なめらかなしぼや適度な重み、縮みに対する問題についても改良できるような織物設計を検討していく予定である。

また、デザイン面からの検証として、布片によるイメージ・テクスチャの評価と立体での評価を比較検討し、さらにちりめんの特徴を活かす方向性と開発の方向性を明確にしていくことが今後の課題である。

文献

- 1) 塩山章子：服飾デザインにおける浜ちりめんの適応性
滋賀県立大学人間文化学部生活文化学科生活デザイン
専攻卒業論文（2004）