ISSN　0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター

# 研　究　報　告　書

第２７号

（平成３０年版）

兵庫県立工業技術センター
Hyogo Prefectural Institute of Technology
つながる兵庫の技

兵庫県立工業技術センター研究報告書　第２７号

目　次


**無機材料系**

1　炭素繊維／グラフェン複合電極の技術開発　福住正文　1
〔戦略的基盤技術高度化支援事業(サポイン)(近経局)〕

2　環境発電のための低環境負荷材料の開発とデバイス化　泉　宏和，坂尾光正，石原嗣生　5
〔技術改善研究事業〕

3　ファインバブル水による表面改質・高機能化の検討　石原嗣生，泉　宏和，坂尾光正　8
〔重点領域研究推進事業〕　杉本　太，北村新三

4　希土類フッ化物の水熱合成による高輝度UV-C発光粉末の創製　石原嗣生　11
［経常研究Ａ］

5　ペースト法で作製したランタンシリケート系SOFCの発電出力の向上　吉岡秀樹　12
［経常研究Ａ］

6　非鉛系酸化物薄膜の焦電性に関する研究　［経常研究Ａ］　泉　宏和　13

7　アパタイト型ランタンシリケート配向膜をもちいたSOFCの発電特性評価　坂尾光正　14
［経常研究Ａ］

**有機材料系**

8　セルロースナノファイバーとゴム材料との複合化技術を活用した環境配慮型超軽量・高機能シューズの開発　長谷朝博，平瀬龍二，山下　満　浜口和也，本田幸司　15
〔戦略的基盤技術高度化支援事業(サポイン)(近経局)〕

9　熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂の接着剤レス強力接合　〔科学研究費助成事業 基盤研究Ｃ(日本学術振興会)〕　柴原正文，長谷朝博，本田幸司　19

10　表面ナノ構造制御による高機能ゴム材料の創製　本田幸司　22
〔科学研究費助成事業 若手研究Ｂ(日本学術振興会)〕

11　セルロース系材料を活用した包装用バリアフィルムの開発　佐伯光哉，阿知良浩人　26
〔重点領域研究推進事業〕

12　酵素を用いたセルロースナノファイバーの化学修飾に関する研究　〔重点領域研究推進事業〕　平瀬龍二，今井岳志，長谷朝博　28

13　光機能性有機色素会合体薄膜の開発に関する研究　［経常研究Ａ］　石原マリ　31

14　セルロースナノファイバーの化学修飾に関する研究［経常研究Ａ］　平瀬龍二　32

15　プラスチック表面の質感制御に関する研究　［経常研究Ａ］　佐伯光哉　33

16　有機系潜熱蓄熱材に関する研究　［経常研究Ａ］　阿知良浩人　34

**金属材料系**

17 亜鉛めっき代替プロセスの開発に関する研究 〔技術改善研究事業〕 園田　司，山口　篤，青木俊憲 36

18 メカニカルアロイングによる微粒子分散Ti基複合材料の作製 ［経常研究A］ 青木俊憲 40

**生産技術系**

19 次世代型産業用三次元造形システム技術開発 〔平成29年度産業技術研究開発(経済産業省)〕 兼吉高宏 41

20 最小二乗法による６自由度磁気浮上システムの力学パラメータ推定法 ［経常研究A］ 安東隆志 44

21 低剛性電極を用いた難加工材料の放電加工 ［経常研究A］ 山口　篤 45

**電子･情報技術系**

22 画像修復手法を応用した欠損領域の補間に関する研究 ［経常研究A］ 金谷典武 46

23 ナイロン系アクチュエータの耐久性に関する研究 ［経常研究A］ 福井　航 47

**繊維技術系**

24 張力差制御整経技術を用いた織物への表面変化付与に関する研究 〔技術改善研究事業〕 東山幸央，藤田浩行，中野恵之，佐伯　靖，礒野禎三，近藤みはる 48

25 繊維屑の粉砕処理によるエタノール製造技術研究 〔重点領域研究推進事業〕 中野恵之，佐伯　靖，東山幸央，礒野禎三，藤田浩行 53

26 炭素繊維強化木材の高機能化に関する研究 ［経常研究A］ 藤田浩行 55

27 綿繊維からのエタノール製造における簡易システムの開発 ［経常研究A］ 中野恵之 56

**皮革技術系**

28 新規高分子系鞣剤を用いた鞣しに関する研究 〔技術改善研究事業〕 松本　誠，本田幸司，西森昭人，原田　修，森　　勝 57

29 ケラチンの導電化に関する研究 ［経常研究A］ 森　　勝 61

## 経常研究Ｂ


| | | | |
|---|---|---|---|
| 30 | 中小企業の排水処理技術の取り組み事例に関する研究 | 杉本　太 | 62 |
| 31 | X線マイクロアナライザー(EPMA)による0 KX線スペクトルに注目した状態分析 | 山田和俊 | 62 |
| 32 | ダイヤモンド粒子複合めっきの摺動利用に関する検討 | 山岸憲史 | 63 |
| 33 | はんだミニチュア疲労試験片用の応力・ひずみ計測システムの開発 | 野崎峰男 | 63 |
| 34 | 積層造形技術により創製されるラティス構造体の機械的性質に関する基礎研究 | 平山明宏 | 64 |
| 35 | レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究 | 岸本　正 | 64 |
| 36 | 伝導エミッション測定のサイト間の相関性に関する技術調査 | 中里一茂 | 65 |
| 37 | パルス性雑音試験の測定パラメータの影響に関する調査研究 | 奥田一郎 | 65 |
| 38 | 繊維表面の高倍率観察による鑑別の検討 | 佐伯　靖 | 66 |
| 39 | 糸張力と糸径の相関に関する予備調査 | 東山幸央 | 66 |
| 40 | 天然植物繊維の産業利用に関する研究 | 礒野禎三 | 67 |
| 41 | レザー硬度調節方法の研究 | 西森昭人 | 67 |

〔戦略的基盤技術高度化支援事業（サポイン）（近畿経済産局）〕

# 1　炭素繊維／グラフェン複合電極の技術開発

福住正文

## 1　目　　的

本事業では、固体高分子型燃料電池（PEFC）用の炭素繊維とグラフェンからなるガス拡散層（GDL）＋触媒担持体の複合電極を開発し、燃料電池の触媒利用効率を大幅に向上（発電効率の向上、Pt 触媒の削減）した「グラフェン電極」を供給することを目的としている。

現在、PEFC には、ケッチェンブラックに Pt 粒子を担持させた触媒インクが主として使用されている。この触媒インクは GDL に塗布し MEA （固体高分子膜／電極接合体）を形成している。本事業においては、この GDL と触媒とに分離した構造を一体化した、ハイブリッド MEA として、炭素繊維の表面にグラフェンが成長した炭素繊維／グラフェン基材の活用を検討した。

課題としては、炭素繊維／グラフェン基材に触媒となる Pt 粒子を担持させる方法である。通常、ケッチェンブラックに担持した Pt 粒子は炭素結晶子間にあると推定されている。それに対しグラフェンでは、ケッチェンブラックとは表面状態が異なるため担持方法が異なることが予想される。また、炭素繊維／グラフェン基材の比表面積を 2.0m$^2$/g とした場合、0.1mg/cm$^2$ 担持に必要な厚さは 0.4nm であり、0.5mg/cm$^2$ 担持では 1.9nm の厚さとなる。したがって、Pt を粒子状とした場合、0.5mg/cm$^2$ では、約 2nm の粒子が炭素繊維／グラフェン基材表面に均一に担持されていることが理想の状態と考えられる。

本事業では、炭素繊維／グラフェン基材上に Pt を担持させる方法として、溶液法、スパッタリング法、電解析出法、無電解めっき法、ナノ粒子担持法について検討した。当センターでは、スパッタリング法による Pt 担持を調べた。

本報告では、スパッタリング装置を用いて炭素繊維／グラフェン基材へ Pt ナノ粒子の担持を種々の作製条件で行い、作製した Pt 担持炭素繊維／グラフェン基材の担持状態および電気特性を評価した。また、Pt 単体よりも触媒活性が高くなると考えられる Pd がコアとなるコア・シェル構造のナノ粒子作製も検討・評価した。

## 2　実験方法

### 2.1　スパッタリング法

ターゲットに直径 2 インチで厚さ 3mm の Pt(4N)および Pd(4N)ディスク、基板として炭素繊維／グラフェン基材を用いた。まず、高周波出力、シャッター開閉時間（成膜時間）、基板加熱温度を変えて炭素繊維／グラフェン基材上に担持した粒子の形状や密度、結晶構造を調べ、触媒効率が向上する条件を調べた。表 1 に最適なスパッタリング条件を示す。基板温度は、Pt の触媒活性は 111 面で最も高くなることが知られており、十分に結晶化し、粒成長を抑制できる温度として、550℃を選んでいる。

Pt および Pd の２元ターゲットを同時または交互にシャッターを開閉することで固溶体または積層物を形成させることができる。この方法により、コア・シェル構造ナノ粒子の作製を試みた。

表１　スパッタリング条件

| 出力 [W] | プロセスガス | スパッタ圧力 [Pa] | 基板温度 [℃] | 方式 |
|---|---|---|---|---|
| 25 | Ar | 0.5 | 550℃ | RF |

### 2.2　評価

炭素繊維／グラフェン基材上に作製した Pt ナノ粒子の形状や状態を走査型電子顕微鏡（FE-SEM）で観察し、結晶構造は X 線回折測定によって調べた。電気特性測定は、三極セルを用いて室温（18℃）にて行った。Pt 担持炭素繊維／グラフェン電極は Pt 担持基材を 1cm の正方形にカットし、作用電極として使用するため、チタンメッシュ上に圧着して作製した。Pt 板および Ag/AgCl 電極をそれぞれカウンター電極および参照電極として使用し、1M $H_2SO_4$ 溶液中 50mV/s の走査速度でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。電気化学的に有効な触媒金属の表面積（ECSA）は水素吸着電気量により算出した。

## 3　結果と考察

### 3.1　Pt ナノ粒子担持

図 1 に炭素繊維／グラフェン基材上に Pt スパッタリングした後の FE-SEM 写真を示す。図 1(a)は 25W で 20 分、(b)は 25W で 15 秒間スパッタリングした時の Pt 粒子の担持状態である。(a)では約 100nm の大きな粒子がグラフェンを覆うように成長していた。(b)では数 nm～20nm 程度の粒子がグラフェン上に均一形成している。すなわち、基板温度を 550℃、高周波出力 25W で 15 秒間スパッタリングすることで、数 10nm の微細な粒子状でかつ均一に Pt 粒子を形成させることに成功した。

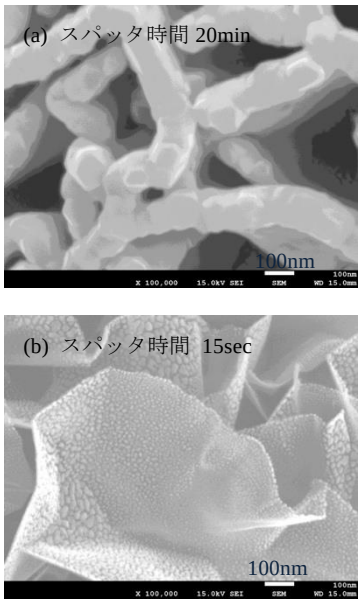



図 1　炭素繊維／グラフェン基材上へ Pt スパッタ後の FE-SEM 写真

図 1(a)の試料（担持量 0.44 mg/cm$^2$）と(b)の試料（担持量 0.005 mg/cm$^2$）の Pt 担持炭素繊維／グラフェン電極の C-V 曲線を測定した。比較として、カーボンシートへ田中貴金属製 Pt 触媒を担持量が 1.0mg/cm$^2$ となるように作製した試料（TEC10E50E）も測定を行った。その結果、担持量 0.44 mg/cm$^2$ で ECSA の値は 10.98m$^2$/gPt で、TECH10E50E の値 3.81m$^2$/gPt よりも大きくなり、グラフェンを用いることで触媒効率が向上している。さらに担持量 0.005 mg/cm$^2$ では ECSA の値は 14.3m$^2$/gPt となり、最も大きくなった。炭素繊維／グラフェン基材へ Pt ナノ粒子を担持させることで触媒効率は向上した。

### 3.2　不連続スパッタによる Pt ナノ粒子担持

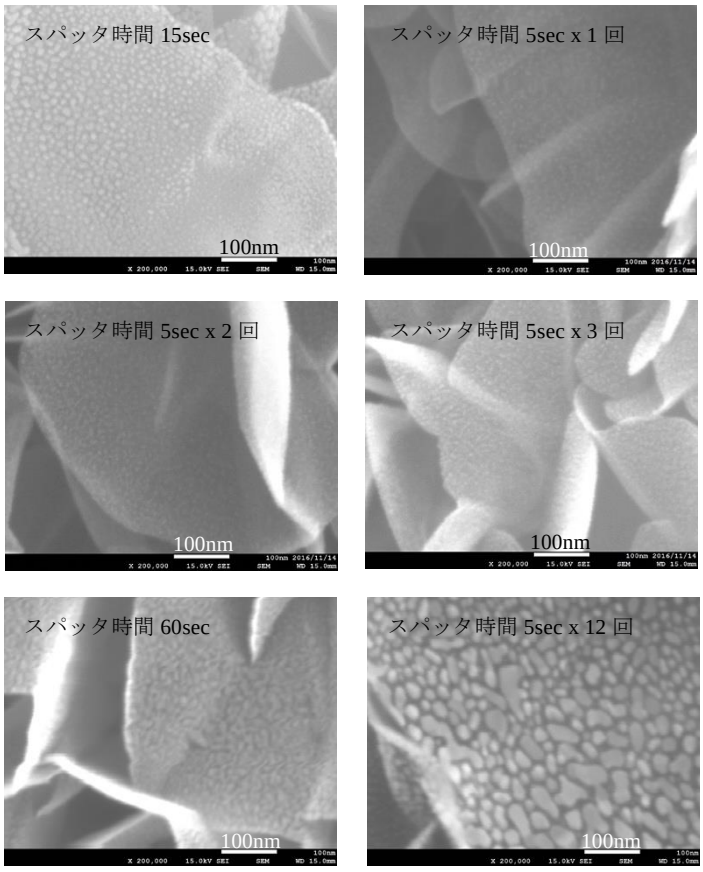



図 2　スパッタリング回数と Pt 担持状態

理想的には数 nm の Pt 粒子が均一にグラフェン表面に担持していることが求められるが、平均膜厚として 40nm（25W で 4 分）以上のスパッタリングを行うと、島状から面状に成長することが確認されている。すなわち長時間のスパッタリングでは Pt 粒子の核成長が進み面状に成長することになる。そこでインターバル時間を設けた短時間のスパッタリングを複数回行うことで、担持量は同じであるが核形成を抑制し、粒成長の促進を試みた。

図 2 にスパッタリング回数を変化させた時の Pt 担持状態の変化について示す。スパッタ時間が 15 秒を 1 回と 5 秒を 3 回繰り返したものを比較すると、担持量は同じであるが、5 秒を 3 回の方がより微細な粒子で担持している。スパッタ時間が 60 秒になると面状へ成長していくことがわかる。しかし、スパッタ時間は同じ 60 秒でも 5 秒を 12 回繰り返した場合では、島状へ成長していくことがわかった。インターバル時間を設けた短時間のスパッタリングでは核

形成よりも粒成長が中心となることが考えられる。この手法を用いることでより少ない Pt 量で比表面積を増加させることが可能となる。

表２にインターバルを設けたスパッタリング条件と電気特性の関係を示す。比較として TEC10E50E の結果も示している。担持量は Pt 粒子が均一な膜に成長したと仮定して、密度と平均膜厚から換算した値である。同じ 150 秒のスパッタ時間であるが、サンプル No.2、3 は、連続ではなくインターバル時間を設けてスパッタリングしていることを示している。例えば、No.3 では 1 秒間スパッタリングをし、30 秒間のインターバル後に、再度 1 秒間のスパッタリングを行い、これらを 150 回繰り返している。No.1-3 では、トータルとして 150 秒間のスパッタリングを行ったことになるが、スパッタリング回数がそれぞれ異なっている。

表２　スパッタリング条件と電気特性

| No | 時間 [sec] | interval [sec] | 担持量 [mg/cm$^2$] | ECSA [m$^2$/g Pt] |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 150x1 | 0 | 0.05 | 4.41 |
| 2 | 5x 30 | 30 | | 6.94 |
| 3 | 1x150 | | | 8.75 |
| TEC10E50E | | | 1.0 | 3.81 |

図３にサイクル数による Pt 担持状態の変化を FE-SEM 観察した結果を示す。150 秒で 1 回のスパッタリングでは、面状に成長しているが、複数回のサイクルを設けた No.2 と No.3 では、面状までには成長せずに粒子状のままであった。

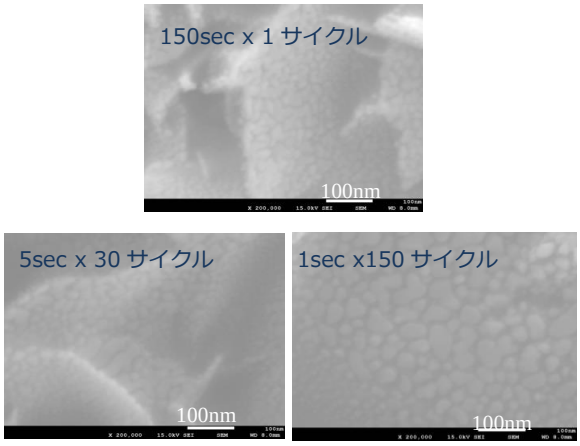



図３　サイクル数と Pt 担持状態

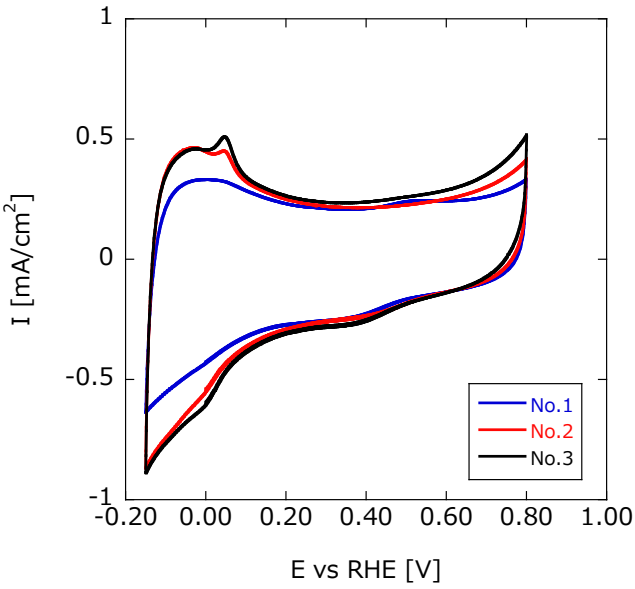



図４　サイクル数による Pt ナノ粒子担持炭素繊維／グラフェン電極の C-V 曲線の変化

サイクル数で比較すると、サイクル数が多い No.3 のサンプルでより大きな粒子となった。

図４に No.1～3 の Pt ナノ粒子担持炭素繊維／グラフェン電極の C-V 曲線を示す。インターバル時間を設置した方が、さらにサイクル数が多い方が触媒効率は高くなることがわかった。

３.３　コア・シェル構造化

インターバルを設けたスパッタリング法により核形成の抑制が可能となった。しかしながら、炭素繊維／グラフェン基材の複雑な構造のため、Pt ナノ粒子は基材の表面近傍にのみ担持し、内部まで担持させることは困難である。また、ナノ粒子を作製する条件では、短時間でのスパッタとなるため担持量が少なくなる。そのため、触媒効率の向上には、ナノ粒子自体の触媒活性能力を向上させることが必要である。その１つとして、コア・シェル構造が考えられる。単体では Pt が最も触媒活性が高いが、Pd をコア、Pt をシェルとすることで、Pt 単体よりも活性は高くなることが知られている[1)]。

表３に Pt、Pd ナノ粒子担持のスパッタリング条件を示す。No.4 は同時スパッタで Pt と Pd を同時に 30 秒間成膜している。No.5 は Pt と Pd ターゲットのシャッターを交互に 5 秒ずつ開けて、計３回のスパッタリングをそれぞれ合計で 15 秒間行っている。

表３　Pt、Pd スパッタリング条件と電気特性

| No | ターゲット | 時間 [sec] | 担持量 [mg/cm$^2$] | | ECSA [m$^2$/g Pt+Pd] |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pt | Pd | |
| 4 | Pt, Pd | 30 | 0.01 | 0.004 | 17.6 |
| 5 | | (5+5)x3 | 0.005 | 0.002 | 49.6 |

図５に Pt+Pd ナノ粒子の炭素繊維／グラフェン基材上での担持状態の FE-SEM 観察結果を示す。同時スパッタ（No.4）と交互スパッタ（No.5）との担持の状態はいずれも面状に形成され、違いはあまり確認されなかった。

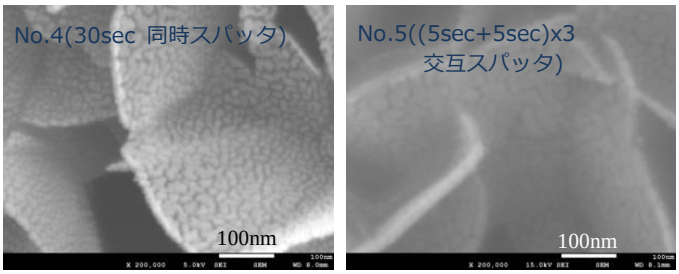



図５　Pt+Pd ナノ粒子の担持状態

図６に Pd 添加による Pt+Pd ナノ粒子担持炭素繊維／グラフェン電極の C-V 曲線を示す。参照として、Pt のみ担持したサンプルで最も ECSA の高い No.3 のサンプルも示す。No.4 と No.5 のサンプルは、Pd 添加することで Pt 単体担持と比較して触媒効率が大きく向上した。Pt 担持量は少なくても、Pd がわずかでも担持されるとその効果は非常に大きい。特に、スパッタリングの作製方法が大きく影響し、同時スパッタよりも交互スパッタの方がより効果が大きくなっている。No.3、No.4 および No.5 のサンプルを XPS 測定した結果、No.5 のサンプルはその他サンプルと比較して Pt4f バンドが低結合エネルギー側へ約 0.2eV シフトしており、交互スパッタにより電子構造に変化が生じた。Pt-M（M=Ni、Co）合金触媒最表面に数原子層の Pt 濃縮層がある場合に下地の電子状態の影響を受けて高い活性を示すことが報告されている[2)]。交互スパッタで積層構造を形成して電子構造が変化した結果、効率が高くなったことが考えられる。

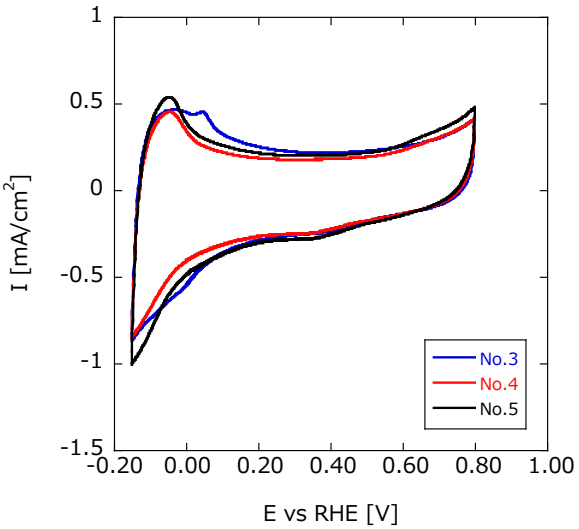



図６　Pt+Pd ナノ粒子担持炭素繊維／グラフェン電極の C-V 曲線

## ４　結　　論

スパッタリング法で炭素繊維／グラフェン基材上へナノ粒子を作製し触媒効率を向上させる方法として、インターバルを設けたスパッタリング法、Pt 単体だけでなく Pd も含めたスパッタリング法が有効であることを見出した。特に Pt+Pd ナノ粒子担持では、コア・シェル構造化には至らなかったが交互に積層することにより、大幅な触媒効率向上につながった。これはスパッタリング法でなければ作製が困難な手法である。

燃料電池のアノードでの水素酸化反応やカソードでの酸素還元反応は電極表面で進行し、電極表面の原子配列が異なると反応活性は桁違いに変化する。さらなる高機能化には、触媒活性の反応場の構造を原子レベルで調べることが必要である。

## 謝　　辞

本研究は平成２７～２９年度戦略的基盤技術高度化支援事業の一環として行ったものであり、株式会社インキュベーション・アライアンス、国立大学法人大分大学、学校法人日本大学をはじめ関係各位の方々に深く感謝いたします。

## 参 考 文 献

１）R. Sakai, M. Chiku, E. Higuchi, H. Inoue, ECS Trans, 41, 2211 (2011).
２）T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, J. Electrochem. Soc, 146, 3750(1999).

（問合せ先　福住正文）

〔技術改善研究〕

# 2　環境発電のための低環境負荷材料の開発とデバイス化

泉　宏和，坂尾光正，石原嗣生

## 1　目　　的

IoT（Internet of Things）やトリリオン（一兆個）センサー社会が提唱され、「小型・低消費電力・低価格」と同時に、有害物質を含まない「低環境負荷」センサーの実現が求められている。これら膨大な数のセンサーからの情報は、ワイヤレスネットワークを介して収集されるため、個々のセンサーには独立した電源が必要である。コストを考えると、これらの電源はメンテナンスフリーの必要があり、「環境発電（エナジーハーベスティング）」が注目されている。環境発電は、振動・熱・電磁波といった身近にあるエネルギーを電気に変換するもので、大電力を得ることは一般的に非現実的であるが、小型・低消費電力のセンサー用電源としては十分に利用可能である。

$BiFeO_3$（BFO）に代表される Bi 系ペロブスカイト化合物は、比較的低い誘電率を有しながら、自発分極の大きいことが知られており、圧電形式の振動発電デバイス材料として有望な材料である。これまで我々は、下部電極に $LaNiO_3$（LNO）を採用することで薄膜の配向性を制御できること、$LaAlO_3$（LAO）との固溶体において、特に LAO を 10%固溶させた時にリーク電流特性が大きく改善されること[1)]を見出している。

本研究では、この BFO および BFO－LAO 系固溶体について、その場レーザー光援用照射 PLD（パルスレーザー堆積）法により高品質結晶性薄膜を作製するとともに、現状の PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）を代替することが可能な振動発電デバイスの構築を目指した。

## 2　実験方法

### 2.1　レーザー光援用照射 PLD 法による高品質薄膜作製

KrF エキシマレーザーによるその場レーザー光援用照射 PLD システムを用いて、BFO および 90%BFO－10%LAO 薄膜を作製し、その場レーザー光援用照射（以下、援用照射）の有無による、結晶性、表面形態および電気特性の違いについて検討した。

出発原料である 99.99 wt%の $Bi_2O_3$、$Fe_2O_3$、$La_2O_3$ および $Al_2O_3$ を所定量混合し、ペレット状に成形したのちに焼成することで、PLD 用ターゲットを得た。基板には、あらかじめ（001）配向 LNO 薄膜を形成させた $Pt/Ti/SiO_2/Si$ を用い、成膜時の基板温度は 873 K、チャンバー内の圧力は酸素 1.3 Pa とした。援用照射のレーザー光は、成膜に用いる KrF エキシマレーザーをビームスプリッターによって分け、基板表面におけるエネルギー密度が 150 $mJcm^{-2}$ となるように調整した。得られた試料について、X 線回折による生成相の同定と格子定数の決定、走査プローブ顕微鏡による表面形態の観察、およびリーク電流特性、誘電特性の評価を行った。

### 2.2　振動発電デバイス加工の検討

素子作製用の SOI 基板の大きさが 16 mm×35 mm であり、現状の PLD 法では均一な薄膜を形成することが困難であることから、スパッタ法による成膜を検討した。出発原料である 99.99 wt%の $Bi_2O_3$、$Fe_2O_3$、$La_2O_3$ および $Al_2O_3$ を所定量混合して焼成した粉末をステンレス製のホルダーに充填して、ターゲットとした。基板温度は 923 K とし、チャンバー内の圧力は 10 %酸素－90 %アルゴン 0.7 Pa とした。得られた試料について、生成相の同定、表面形態とドメイン構造の観察、リーク電流特性、誘電特性の評価を行った。

## 3　結果と考察

### 3.1　レーザー光援用照射 PLD 法による高品質薄膜作製

基板温度を 873 K とし、膜厚が 50 から 60 nm になるように作製した試料の X 線回折結果を図 1 に示す。援用照射がない場合（(a)および(c)）は、基板に対して 00ℓ配向した薄膜が得られた。一方、援用照射がある場合（(b)および(d)）は、面内回折で 111 や 211 といった回折線が確認できた。これは、援用照射によってテンプレート層の LNO の配向情報とは無関係の微細な種結晶が膜中に生成し、配向が乱れたためと考えられる。一方、001/100 ピークについて詳しく見ると、援用照射がある場合は、ピーク位置が高角度側にシフトしており、表 1 に示すように、援用照射によって格子体積が小さく

なっていることが示唆された。

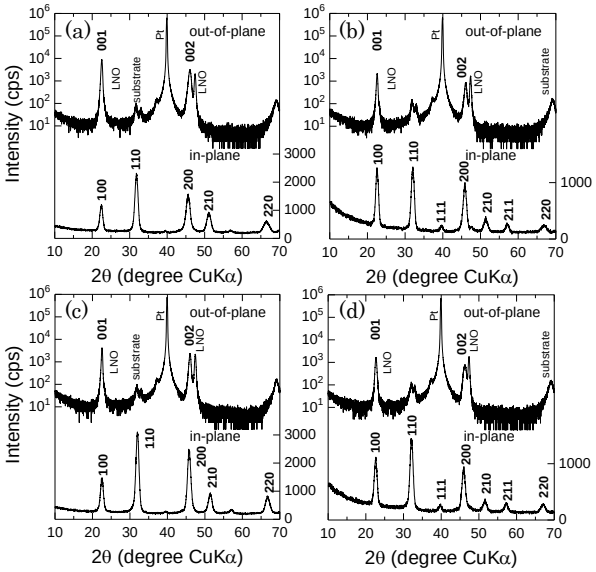



図１　作製した薄膜の X 線回折パターン
(a)BFO 援用照射なし、(b)BFO 援用照射あり、(c)90%BFO－10%LAO 援用照射なし、(d)90%BFO－10%LAO 援用照射あり

表１　X 線回折結果から算出した格子体積

| 組成 | 援用照射 | 格子体積 ($\times 10^{-3}$nm$^3$) |
|---|---|---|
| BFO | なし | 62.52 |
| | あり | 61.65 |
| 90%BFO －10%LAO | なし | 62.22 |
| | あり | 61.14 |

図２に走査プローブ顕微鏡（SPM）によって表面形態を観察した結果を示す。援用照射がない場合は、BFO および 90%BFO－10%LAO のいずれも、表面は粒状であった。一方、援用照射がある場合は、特に BFO では表面が溶融したようになり、結晶粒が成長していることが確認できた。

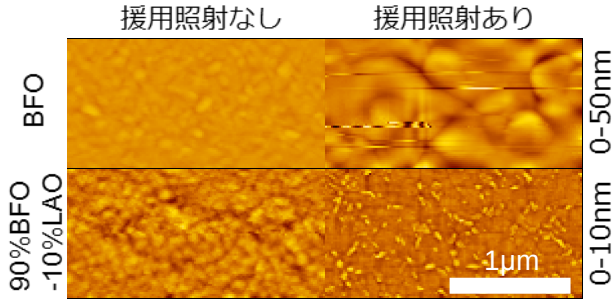



図３　走査プローブ顕微鏡による表面形態の観察結果

図３はリーク電流密度の印加電場依存性を示している。曲線の傾きから、伝導機構は空間電荷制限電流が支配的であると考えられる。また、援用照射によってリーク電流密度は、BFO および 90%BFO－10%LAO のいずれにおいても１～２桁低下することが確認できた。

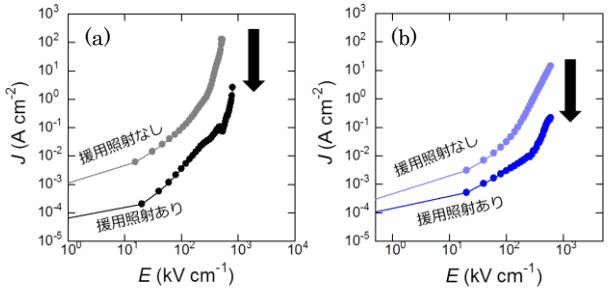



図３　(a) BFO および(b) 90%BFO－10%LAO のリーク電流密度の印加電場依存性

以上の結果から、その場レーザー光援用照射を行って成膜を行うことで、結晶配向性は低下してしまうものの、欠損の少ない緻密な膜が得られることが明らかとなった。

３.２　振動発電デバイス加工の検討

スパッタ法で作製した BFO および 90%BFO－10%LAO 薄膜の膜厚はそれぞれ 543nm および 497nm であった。

それぞれの試料の X 線回折結果を図４に示す。面内回折で 111 や 211 などのピークは見られず、基板に対して 00ℓ配向した薄膜となっていた。

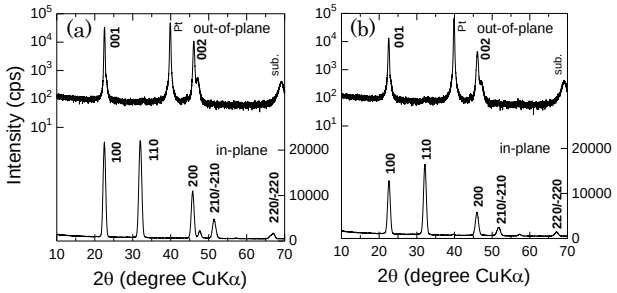



図４　(a) BFO および(b) 90%BFO－10%LAO 膜の X 線回折パターン

図５に 80 kHz の三角波を用いて測定した分極－電場曲線を示す。良好な形状の P-E ヒステリシスループを確認することができ、残留分極はそれぞれ、64、38 μCcm$^{-2}$、抗電界はそれぞれ、164、175 kVcm$^{-1}$ であった。

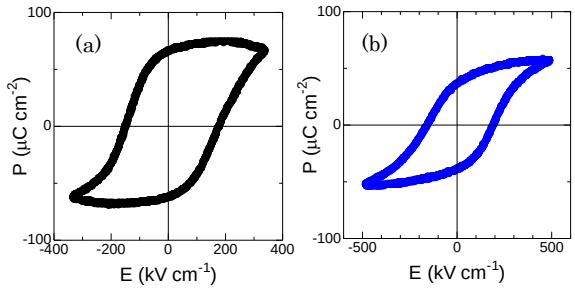



図５　(a) BFO および(b) 90%BFO－10%LAO の分極電場曲線

図６は SPM による表面形態と圧電応答顕微鏡（PFM）による面外および面内の強誘電性ドメインの観察結果を示している。いずれも 0.3 から 0.5 μm 程度の結晶粒による緻密な表面が形成されていた。また表面形態に対応したドメイン構造も確認することができた。

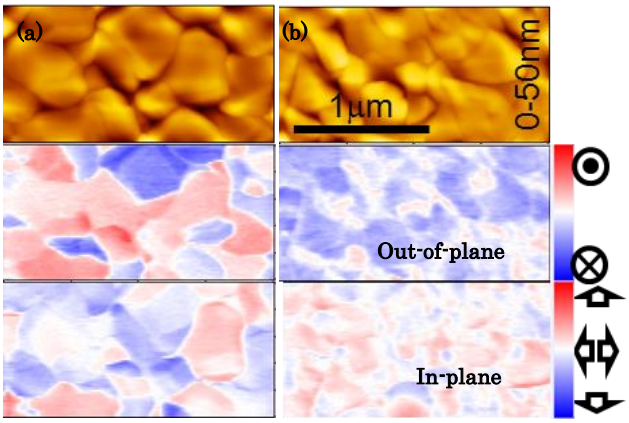



図６　(a) BFO および(b) 90%BFO－10%LAO の SPM－PFM による表面形態像、面外および面内圧電応答像

MEMS プロセスによる振動発電デバイス加工の流れを図７に示す。このうち、下部 Pt 電極のパターニングまで（１）～（４）と、Si のドライエッチング／DRIE（８）については、大阪府立大学および大阪府立産業技術総合研究所（現大阪産業技術研究所和泉センター）に協力いただいて実施することとしたが、準備や時間の制約のため、素子化と素子の特性評価までには至っていない。今後、引き続いて大阪府立大学と大阪産業技術研究所和泉センターに協力いただきながら、素子化と素子の特性評価をすすめて行く予定である。

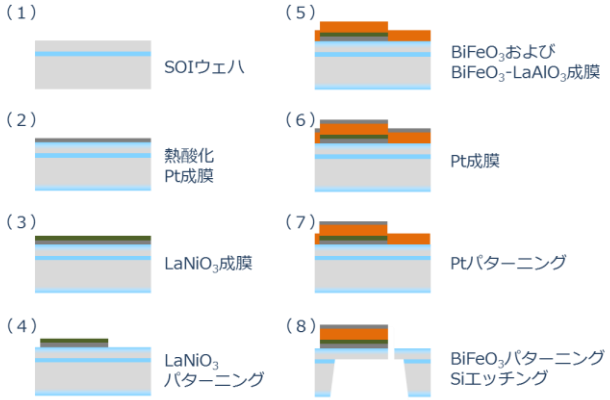



図７　MEMS プロセスによる振動発電デバイス加工の流れ

## 4　結　　論

BFO および BFO－LAO 薄膜の作製において、その場レーザー光援用照射 PLD 法を用いることで、特にリーク電流特性に優れた薄膜を得ることに成功した。また、スパッタリング法による成膜においても、基板温度やターゲット組成を最適化することで、リーク電流特性に優れ、緻密な組織を有する薄膜を得ることができた。振動発電素子へのデバイス化と、デバイスの特性評価については、引き続き、継続して実施している。

## 謝　辞

振動発電デバイスの加工と評価については、大阪府立大学大学院工学研究科の藤村紀文教授、吉村武准教授、大阪産業技術研究所電子・機械システム研究部の村上修一主幹研究員に助言と協力をいただいた。

## 参 考 文 献

1) H.Izumi, T.Yoshimura and N.Fujimura, J.Appl.Phys., 121, 174102 (2017).

（問合せ先　泉　宏和）

〔重点領域研究推進事業〕

# 3　ファインバブル水による表面改質・高機能化の検討

石原嗣生，泉　宏和，坂尾光正，杉本　太，北村新三

## 1　目　　的

ファインバブル（直径が 100μm 以下の微細気泡）の製造技術及び応用技術は日本発の革新技術であり、今後のイノベーション技術の一つである。近年ファインバブルのサイズ、濃度の測定技術が確立されつつあり、それに呼応して、その効果についても客観的評価が可能となってきている [1~3]。本研究では、ファインバブルのマイナス帯電、大きな比表面積、高い気泡内圧力などの特徴を生かした表面改質・高機能化を検討する。県内の地場産業である淡路瓦の高品質化を目標として、ファインバブル水の触媒的効果を利用し、特に、オゾンバブル水、炭酸ガスバブル水による界面での化学反応の促進による瓦用粘土の可塑化を試みた。

## 2　実験方法

### 2.1　ファインバブル水処理

ファインバブル水は、マリヤ医科興業㈱製、清水型マイクロナノバブル発生装置 T-PW-001 を用いて作製した。装置の性能を表 1 に示す。

表 1　ファインバブル発生装置の性能

| 項　目 | 仕　様 |
|---|---|
| 循環流量 | 10L/min. |
| バブル数密度 | 8 億個以上/mL |
| ピーク粒子径 | 93nm |

炭酸ガスバブル水およびオゾンガスバブル水は、炭酸ガスおよび酸素ガスの放電により生成したオゾンガスを気体の取り組み口から注入し、ファインバブル水を約 5 循環させて作製した。

ファインバブル水処理には、㈱慶野配合所の瓦用の青粘土を用いた。赤粘土と比較して風化が十分に進んでいないため、粘土鉱物としては、鉄系緑泥石が主成分であり、含有する鉄が 2 価の状態で多く存在する青粘土は、青色を呈している。実験に用いた青粘土は、図 1 に示すように水に分散させた懸濁液を静置すると上下 2 層に分かれ、それぞれの層で粘りが異なったため、上層部と下層部のそれぞれの粘土の結晶相の同定を行った。風乾後に X 線回折測定を行った結果を図 2 に示す。どちらの層も緑泥石、雲母、

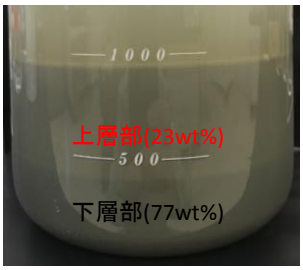



図 1　青粘土懸濁液の分離の様子

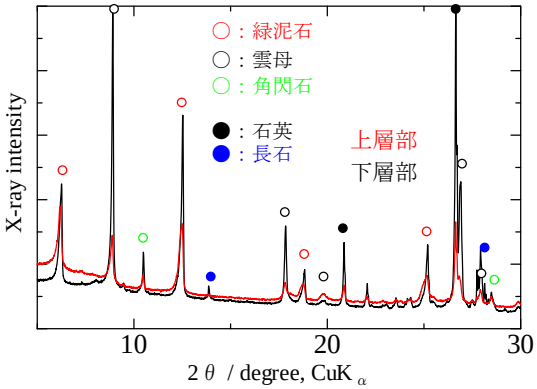



図 2　上層部と下層部粘土の X 線回折図形

角閃石、長石および石英からなるが、上層部の粘土は相対的に回折強度が弱く、緑泥石の約 6°の 001 面による回折線が低角度側に拡がっていることなどから、微粒子の粘土が多く存在すると思われる。そこで上層部と下層部のそれぞれの粘土でファインバブル水処理を行った。約 1kg の粘土を Φ150mm、高さ 50mm、目開き 20μm のステンレス製のふるいに入れ、ふるいの下に同じ径の受器を置いた状態で、ファインバブル水をふるいの上縁まで加え、水が減ってきたら継ぎ足し粘土がバブル水に絶えず接触するようにし、この操作を約 1 か月間行った。

### 2.2　粘土の評価方法

処理前ならびに、炭酸ガスバブル処理およびオゾンガスバブル処理を行った上層部および下層部の粘土は、風乾後、結晶構造を粉末 X 線回折、定方位 X 線回折により調べた。脱水量は TG-DTA で、焼成特性は TMA 測定で調べた。可塑性の評価は、岐阜県セラミックス研究所が開発されたペッファーコルン法に準じた方法 [4]

により行った。水分量を変化させたΦ20mm×H15mm の試料片を作製し、落錘試験後の変形体の面積、高さと粘土の含水量の関係を評価した。

## 3　結果と考察

### 3.1　結晶構造の変化

上層部の粘土の各バブル処理前後の粉末 X 線回折測定結果を図 3 に示す。炭酸ガスバブル処理およびオゾンガスバブル処理を行った後でも回折図形にほとんど変化は見られない。一方、図 4 の定方位 X 線回折測定結果では、バブル処理後の試料は、緑泥石および雲母の回折線が拡がっていることがわかる。すなわち、粘土の層間の加水分解が進行したと推測される。一方、下層部の粘土では、定方位 X 線回折図形においてわずかな変化は見られたが、上層部ほど加水分解が進行していないと考えられた。

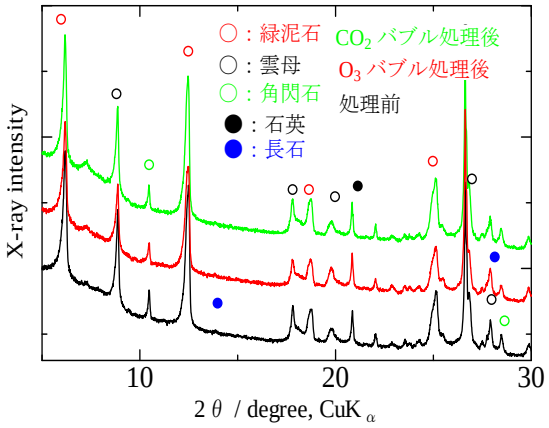



図 3　処理前後の粘土の粉末 X 線回折図形

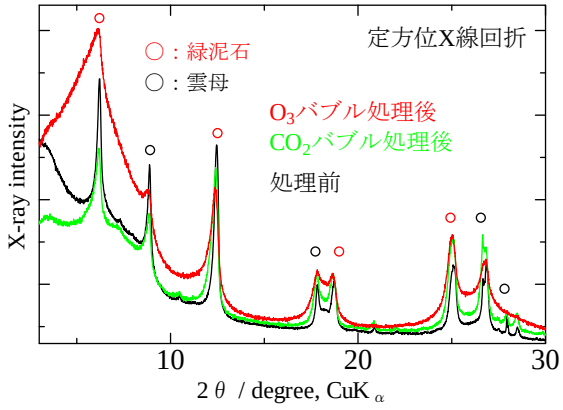



図 4　処理前後の粘土の定方位 X 線回折図形

### 3.2　熱特性の変化

図 5 に空気気流中での加熱した上層部の粘土の熱重量曲線を示す。処理前の試料と比較してわずかではあるが、バブル処理を施した試料は、いずれも 800℃以下の脱水による重量減少量が増加している。このことは粘土の層間水および結合水が増加していることを示しており、加水分解が進行していることを示している。下層部の粘土においても同様に重量減少量が増加しており加水分解反応が進行していると考えられる。

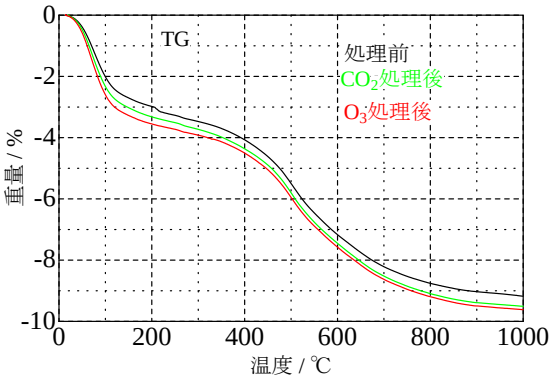



図 5　処理前後の TG 曲線の変化

図 6 に処理前後での TMA の測定結果を示す。上層部と下層部に分ける前の青粘土の焼結曲線と比較して、上層部の粘土は収縮率が大きくなるとともに焼結温度が低温側にシフトしている。一方、下層部の粘土は、収縮率はあまり変わらないが焼結温度が高温側にわずかにシフトしている。このことは、上層部の粘土は、微粒子の粘土鉱物が多く存在するのに対して、下層部の粘土は、石英が多く粒子の大きなものからなることを示している。炭酸ガスバブルおよびオゾンガスバブル処理を行った上層部の粘土は、収縮率がわずかに増加するとともに、処理前では約 1200℃であった焼結終了温度が約 20℃低温側にシフトしている。下層部の粘土においても重量減少量にほとんど変化はないが、焼結終了温度は極わずかではあるが低温側にシフトして

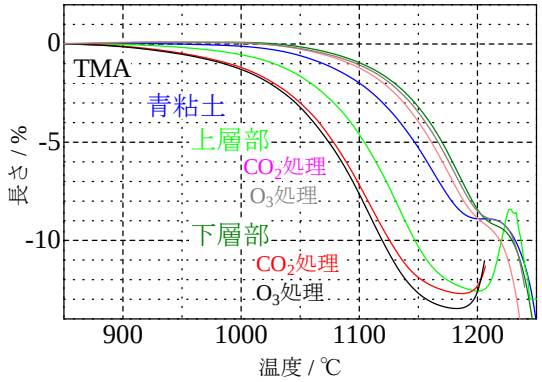



図 6　処理前後の TMA 曲線の変化

いる。このことは、上層部の粘土は風化が促進し、微粒子化するとともに、加水分解量が増加したことによる焼成温度の低下が起こっていると推測される。

図 7 に、処理前後での上層部および下層部の粘土の含水率と変形体の面積の関係を示す。処理前の上層部および下層部の粘土を比較すると下層部の粘土は含水率が低く、変形体の面積も大きくない。これは、粘土鉱物の風化があまり進んでいないため、保持できる水分量が少ないため、粘土の伸びが悪いことを示している。回帰線の傾き(cm²/mass%)を図 7 中に示しているが、数字が小さいほど含水率の変化に対して敏感な、すなわち、取り扱いにくい粘土であることを示している。処理前の上層部と下層部の傾きは、2.7 と 2.5 で、わずかに下層部の粘土が優れているが手で成形した場合には、粘土の伸びが大きく異なるため、逆の感触である。炭酸ガスバブル処理を行った上層部の粘土は、保持できる水分量が増加するとともに若干ではあるが回帰線の傾きが緩くなっている。一方、オゾンガスバブル処理を行った上層部の粘土は、同じ水分量でも伸びが少ないが、傾きはさらに緩やかになっている。それに対して、炭酸ガスバブル処理およびオゾンガスバブル処理を行った下層部の粘土は、若干水分の保持量が多くなるが、回帰線の傾きは急になっている。

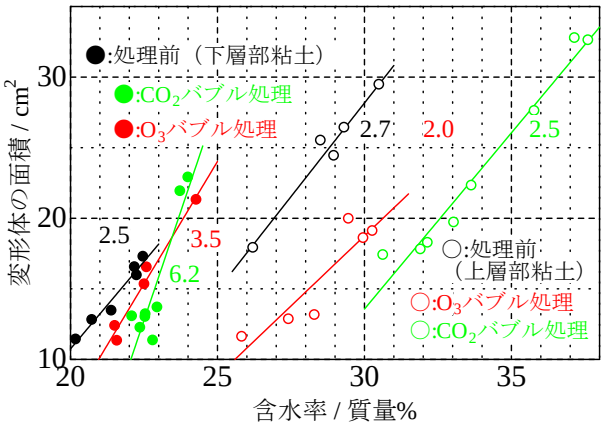



図 7　粘土の含水率と変形体の面積の関係

図 8 に処理前後での上層部および下層部の粘土の含水率と変形体の高さの関係を示す。粘土の含水率の増加にともない変形体の高さは減少し、処理前の上層部と下層部の粘土では、上層部の粘土の方が傾きは大きくなっている。炭酸ガスバブル処理を行った回帰線の傾きは穏やかになっているのに対して、オゾンガスバブル処理を行ったものは、逆に急になっている。下層部の炭酸ガスバブルおよびオゾンガスバブル処理を行った粘土は、どちらもわずかではあるが傾きが急になっている。

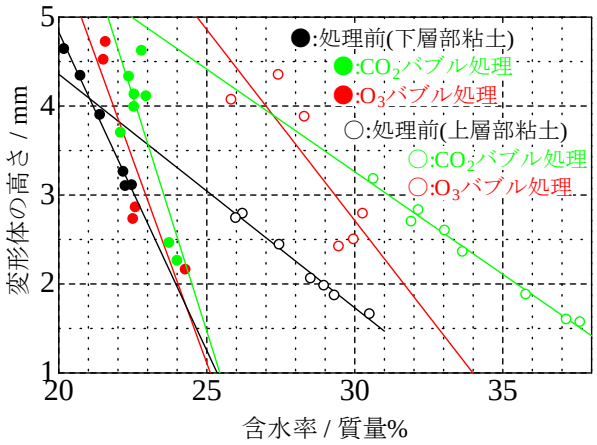



図 8　粘土の含水率と変形体の高さの関係

## 4　結　　論

オゾンバブル水、炭酸ガスバブル水による界面での化学反応の促進による瓦用粘土の可塑化を検討した。その結果、以下のことが示唆された。

青粘土の懸濁液は、静置することにより上層部と下層部に分かれ、上層部の粘土は、微細な緑泥石と雲母が主であった。上層部の粘土は、炭酸ガスバブルおよびオゾンガスバブル処理のいずれにおいても、回折図形のブロード化、焼結温度の低下など、加水分解の進行による微粒子化が観察された。ペッファーコルン法に準じた可塑性評価の結果から可塑性の向上が伺えたが、炭酸ガスバブル処理とオゾンガスバブル処理では、傾向が異なるため、風化のメカニズムが異なるかもしれない。

## 参 考 文 献

1) 寺坂宏一，氷室昭三，安藤景太，秦隆志：ファインバブル入門，日刊工業新聞社，17 (2016)
2) 矢部彰，混相流，31, 35 (2016)
3)「ファインバブル活用事例集」，経済産業省九州経済産業局，2016.3 http://www.kyushu.meti.go.jp/press/1601/160126_1.html
4) 水野正敏，加藤弘二，安達直己，伊藤正剛，岐阜県セラミックス研究所報告，10 (2016)

（問合せ先　石原嗣生）

〔経常研究 A〕

# 4　希土類フッ化物の水熱合成による高輝度 UV-C 発光粉末の創製

石原嗣生

## 1　目　　的

地球規模で水銀を削減するため、2020 年までに一定量以上の水銀を含有する製品の製造、輸出、輸入が原則禁止となる。現在使用されている紫外線光源は、水銀ランプが中心であるため、水銀フリーの紫外線光源の開発は緊急の課題である。

現在までに、プラズマディスプレイパネルと同様の発光構造からなる「プラズマチューブ」を活用した水銀フリー紫外光源の開発に取り組んできている。プラズマチューブに塗布するためには、粒子サイズが数 μm 程度で粒度分布幅の狭い紫外蛍光体粉末の作製方法の開発が必要である。当センターでは、水熱合成法を用いることにより、Xe 放電励起で高効率に UV-C（約 240～280nm）紫外発光する 1～5μm 程度の $PrF_3$ 粒子の作製方法を開発している [1]。本研究では、$PrF_3$ の水熱合成時の pH が生成する粒子の形態に与える影響について検討した。

## 2　実験方法

$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ をイオン交換水に溶解し、激しく撹拌しながら KF 水溶液を滴下して混合を行った。混合溶液の pH を下げる場合には $HNO_3$ を、上げる場合には KOH を添加した。しばらく撹拌後、懸濁液をテフロン容器製のオートクレーブに入れ、230℃で 12 時間加熱処理を行った。得られた沈殿は遠心分離、洗浄、乾燥を行った。$Pr^{3+}$濃度は、0.3mol/L とし、$F^-$濃度は、モル比 $F^-/Pr^{3+}$=2.5 で混合を行った。得られた粉末は、結晶構造を X 線回折により調べ、粒子の形状を SEM により観察した。蛍光特性の評価は、Xe エキシマランプで励起し、ファイバー分光器を用いて行った。

## 3　結果と考察

$Pr^{3+}$ 0.3mol/L、モル比 2.5 で混合を行うと、溶液の pH は 2.6 であった。酸およびアルカリで pH を 1.5 および 5.9 に調整した場合に得られた $PrF_3$ 粒子の SEM 観察結果を、図 1 に示す。pH 調整を行っていない pH2.6 では粒子サイズが 1～5μm であったものが、pH1.5 と低くなると 4~8μm に粒成長が起こっていた。一方、pH5.9 と高くなると、10μm まで成長したものと約 100nm の微粒子が混在した状態になった。

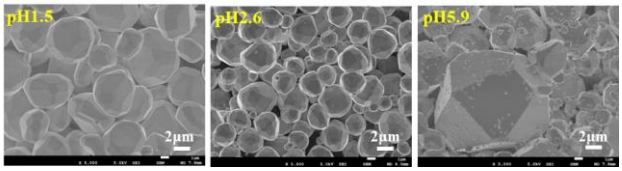



図 1　pH による $PrF_3$ 粒子サイズの変化

図 2 にそれらの $PrF_3$ 粒子の蛍光スペクトルを示す。pH1.5 と 2.6 では、ほとんど同じ蛍光強度を示すのに対し、pH5.9 の試料は、強度が半減するとともにピークの強度比、本数が異なった。X 線回折図形を詳細に検討すると、pH5.9 の試料は、pH1.5 および 2.6 と比較して低角度側に回折線がシフトし、SEM-EDX 分析の結果では、僅かに酸素を含有していることが判明した。結晶中に水酸基を取り込み、結晶の格子が拡がるとともに $Pr^{3+}$の配位子場が異なったため、蛍光スペクトルが異なったと推測した。

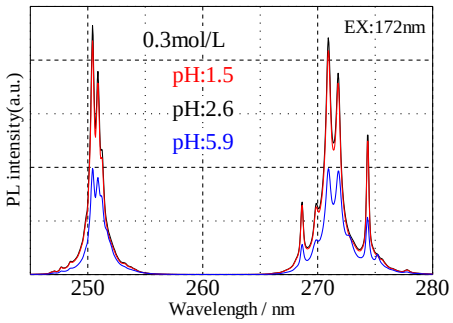



図 2　pH による蛍光スペクトルの変化

## 4　結　　論

水熱合成時の pH が 1.5 と低い場合には $PrF_3$ の粒成長が起こり、5.9 と高い場合には 10μm に成長したものと 100nm 程度の微粒子が混在した状態になった。また、pH が高くなると、結晶中に水酸基を取り込み、蛍光強度が減少するとともに、スペクトル形状も変化することが明らかになった。

## 参 考 文 献

1) 石原嗣生, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム予稿集, 2T26 (2017)

（問合せ先　石原嗣生）

〔経常研究A〕

# 5　ペースト法で作製したランタシリケート系 SOFC の発電出力の向上

吉岡秀樹

## 1　目　　的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）は家庭用の自家発電装置（エネファーム）としてすでに製品化されているが、可搬型の分散電源や車載用電源として利用するために作動温度の低減が図られている。当所では 600 °C 付近の中温域で高いイオン伝導度を示すマグネシウムドープランタンシリケート（MDLS）を電解質として用いた中温作動 SOFC の開発を進めてきた [1]。本研究では、セル構造による発電出力の向上とその交流インピーダンス解析を行った。

## 2　実験方法

### 2.1　負極支持型 SOFC の作製

硝酸ニッケルのクエン酸溶液から作製した NiO–MDLS 負極支持体上に MDLS や $La_2SiO_5$ ペーストをスピンコートにより塗布、1500 °C で焼成し、緻密な電解質膜を作製した。電解質膜上にガドリニウムドープセリア（GDC）のバリア膜を薄く形成し、さらに正極としてランタンストロンチウムコバルト鉄酸化物（LSCF）をスクリーン印刷で塗布して焼き付けた。

### 2.2　発電特性及び交流インピーダンスの測定

作製したセルを加熱し正極側に空気、負極側に水素を供給し開回路電圧を測定した。続いて電子負荷装置により電流－電圧曲線を測定し、発電出力を算出した。さらに、インピーダンスアナライザーにより 10MHz から 0.1 Hz まで周波数を掃引しながら発電状態での交流インピーダンスを測定した。測定温度は 800、700、650 及び 600 °C とした。

## 3　結果と考察

### 3.1　SOFC 構造の検討

クエン酸溶液法で作製した負極支持体は、粒径が 1~3 μm の微細な粒子からなるため反応活性が高く、固相法で作製した支持体より高い発電出力を示した。電解質膜は、MDLS と $La_2SiO_5$ の多層ペースト膜を焼成することにより、膜中の La 組成が高くなり、発電出力が向上した。電解質膜を通したガスのクロスオーバーが少なく、発電出力も高い最適膜厚は約 10 μm であった。電解質膜と正極の間に膜厚 2 μm の GDC バリア膜を形成した試料では発電出力が 20～50%向上した。バリア膜が Si や Sr の拡散を抑制したためと考えられる。

### 3.2　交流インピーダンスの解析

図 1 には、発電状態での交流インピーダンスの測定結果を示す。650 °C と 700 °C のインピーダンススペクトルには 3 つの円弧が確認できたので図 2 の等価回路によって解析した。その結果、最も高周波数側の円弧（左側の円弧）は電解質の粒界抵抗 R1 によるものと考えられる。また温度の低下により、粒界抵抗が顕著に増大することがわかった。中温で高い発電出力を実現するためには粒界抵抗の増加を抑える必要がある。

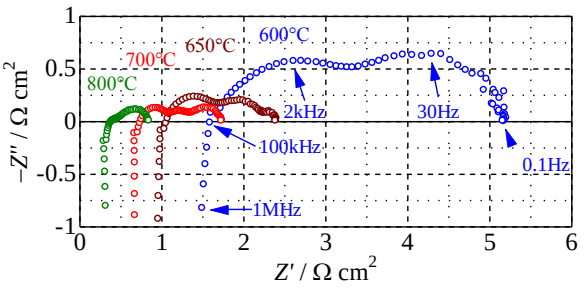



図 1　インピーダンス測定結果

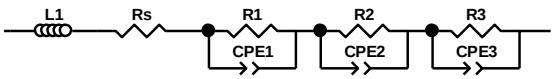



図 2　インピーダンスに対する等価回路

## 4　結　　論

ランタンシリケートを電解質膜に用いた SOFC を作製し、高い発電出力を示すセル構造を明らかにした。また発電状態の交流インピーダンスの解析から電解質の粒界抵抗が温度の低下とともに顕著に増大することが明らかになった。

## 参 考 文 献

1) 吉岡秀樹，坂尾光正，石原嗣生，兵庫県立工業技術センター研究報告書, 26, 11 (2017)

（問合せ先　坂尾光正）

〔経常研究A〕

# 6　非鉛系酸化物薄膜の焦電性に関する研究

泉　宏和

## 1　目　　的

強誘電体は、温度変化によって誘電体の分極が変化する「焦電性」を有しており、人感センサ（赤外線センサ）などに応用されているが、近年、環境の温度変化から微小な電気エネルギーを取り出すエネルギーハーベスタとしての利用が検討されている。これまで我々は、環境負荷の大きな鉛を含まない強誘電体である$BiFeO_3$に注目し、$LaAlO_3$との固溶体の薄膜を中心に、その誘電性・圧電性について評価を行ってきた。本研究では、焦電性についての評価を行い、温度変化によるエネルギーハーベスタ材料としての可能性について検討した。

## 2　実験方法

600 °C に加熱した Nb ドープ $SrTiO_3$（100）基板上に、パルスレーザーデポジション（PLD）法によって $BiFeO_3$－$LaAlO_3$ 固溶体薄膜を形成した。得られた試料の表面に直径約 3mm の金の上部電極を形成し、試料の温度を変化させながら、上部電極と下部電極間に流れる焦電流をピコアンメータで測定した。

## 3　結果と考察

### 3.1　焦電流測定系の構築

構築した焦電流測定系の妥当性を確認するために、z カット $LiTaO_3$ 単結晶基板について、焦電流測定を行った。結果を図 1 に示す。試料を加熱すると、上下電極間に電流が流れた。温度上昇が緩やかになるにつれて電流値は減少し、やがて暗電流に一致した。試料の冷却をはじめると、加熱時とは逆向きの電流が流れ、温度下降が緩やかになるとともに電流値は減少したのち、やがて暗電流に一致した。計算により求めた焦電係数は-192 $\mu Cm^{-2}K^{-1}$ であり、文献値[1)]（-176 $\mu Cm^{-2}K^{-1}$）とほぼ一致した。

### 3.2　$BiFeO_3$－$LaAlO_3$ 固溶体の焦電流測定

$BiFeO_3$－$LaAlO_3$ 固溶体について測定した焦電流から算出した焦電係数を図 2 に示す。$BiFeO_3$－$LaAlO_3$ 固溶体では、$LaAlO_3$ の割合が増すにつれて強誘電性キュリー温度（$T_c$）が低下すると報告されており、$T_c$ が室温付近になる 70$BiFeO_3$－30$LaAlO_3$ で焦電係数が極大になったものと考えられる。

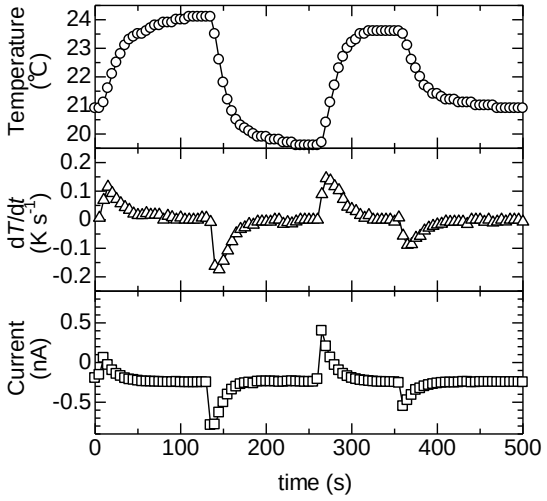



図 1　$LiTaO_3$ 単結晶の焦電流測定結果

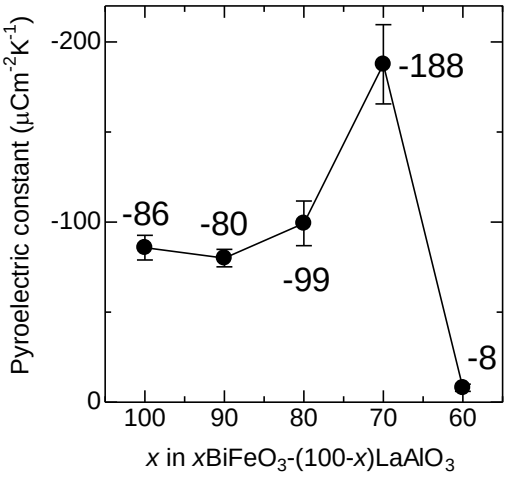



図 2　$BiFeO_3$－$LaAlO_3$ 固溶体薄膜の焦電係数

## 4　結　　論

$BiFeO_3$－$LaAlO_3$ 固溶体の焦電係数は、強誘電性キュリー温度が室温近傍になる 70$BiFeO_3$－30$LaAlO_3$ において、極大を示した。

## 参 考 文 献

1）S.B.Lang, Physics Today, 58. 31 (2005).

（問合せ先　泉　宏和）

〔経常研究A〕

# 7　アパタイト型ランタンシリケート配向膜をもちいたSOFCの発電特性評価

坂尾光正

## 1　目　　的

アパタイト型ランタンシリケートは良好な酸化物イオン導電体であり、600℃近傍の中温域においても比較的高いイオン伝導度を示す。そのため、現行のSOFC用電解質材料であるYSZの代替材料としての使用が期待されている。*c*軸方向に高速イオン伝導パスを有するこの材料は、配向試料の創製により高出力なSOFCの開発につながると考えられる。我々はこれまでの研究において、アパタイト型ランタンシリケート配向膜を用いたテストセルが燃料電池として機能することを明らかにした[1)]。しかし、現行の燃料電池と比べて開回路電圧（OCV）や発電出力密度が低い。これらの原因は電解質膜にあると考え、亀裂を防ぐためにより厚い膜を作製し評価を行った。

## 2　実験方法

$La_2O_3$と$SiO_2$を所定の比で混合した後、大気中1600℃で10時間焼成することで得たアパタイト型ランタンシリケート（$La_{9.59}Si_6O_{26}$）を粉砕し、ステンレス容器に充填してRFマグネトロンスパッタ装置のターゲットとした。基板にはGdドープ酸化セリウム（GDC）と酸化ニッケル（NiO）を混合焼成したものを用い、印加電力70 W、Ar0.5 Pa中、常温中12時間の成膜を行った。1100℃で1時間、大気中にて熱処理した膜の結晶構造をX線回折装置で評価した後、正極にランタンストロンチウムコバルト鉄酸化物、集電体にPtをスクリーン印刷して900℃で焼付けSOFC単セルを作製した。その後800℃の温度において発電特性を評価した。発電評価後のセルの断面観察を走査型電子顕微鏡にて行った。

## 3　結果と考察

### 3.1　発電特性評価試験

熱処理後の薄膜はアパタイト型ランタンシリケートによる指数付けが可能であったが、*c*軸に優先配向したものではなかった。膜の厚みが増加したことで組成の偏りや結晶化の機構に変化が生じていると考えられる。図1に発電特性の結果を示す。OCVはおよそ0.6 Vであり、ガスがセルを部分的に透過していることが示唆された。最大出力密度は46 mWcm$^{-2}$であった。

### 3.2　電子顕微鏡による断面観察

図2に発電評価後のセル断面の電子顕微鏡写真を示す。電解質膜の膜厚はおよそ4 μmであり、これまでよりも2倍近く厚い膜を得ることができた。緻密な膜ではあるが部分的に亀裂が生じており、これらがガスの透過につながりOCVの低下を招いたと考えられる。

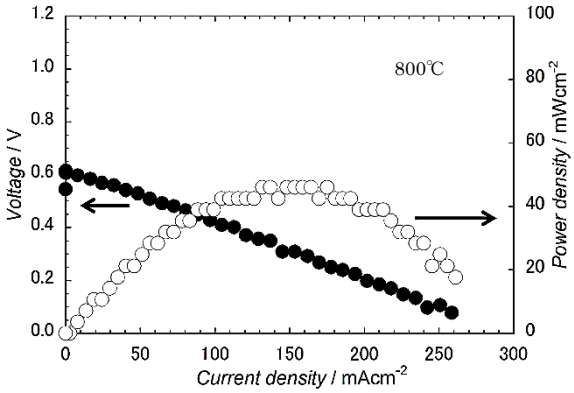



図1　発電特性評価結果

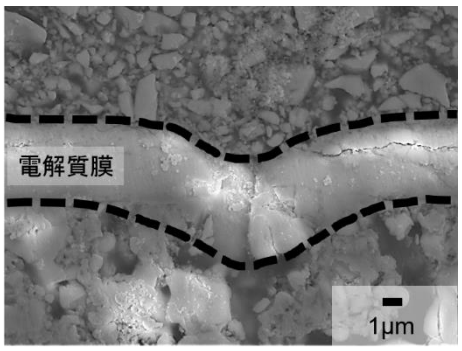



図2　発電評価後のセルの電子顕微鏡断面図

## 4　結　　論

電解質膜をより厚くした試料においても亀裂が生じており、OCVと発電出力密度の改善は達成できなかった。亀裂のない高配向な膜の作製には基板の平滑性が重要であると考え、基板作製条件について検討を行っていきたい。

## 参 考 文 献

1) 坂尾光正ら：日本セラミックス協会201年会予稿集, (2018) 30.

（問合せ先　坂尾光正）

〔戦略的基盤技術高度化支援事業（サポイン）（近畿経済産局）〕

# 8　セルロースナノファイバーとゴム材料との複合化技術を活用した環境配慮型超軽量・高機能シューズの開発

長谷朝博，平瀬龍二，山下　満，浜口和也，本田幸司

## 1　目　　的

近年の靴業界においては、靴の軽量化、なかでも靴底の軽量化が要望されている。特に、健康ブームが追い風となってウォーキングシューズやランニングシューズ等の市場が大きく伸長してきており、それにともない靴底等に用いられるスポンジゴムには軽量化が強く求められるようになってきている。また、シューズへの安全性や耐久性の要求も高まってきている。

本研究開発では、次世代のバイオマス素材として注目されているセルロースナノファイバー（CNF）の活用により、靴業界が抱えている技術課題の解決を図り、靴底材の機能性向上を図る。また、一般的な靴底は数種のゴムをブレンドして作製するため、材料の機能性を向上させるためには CNF の各ゴム相への分散性の制御が課題となる。このような課題を踏まえ、CNF によるゴムの補強技術と加硫発泡技術とを融合させた新たな技術によって環境配慮型超軽量・高機能ゴム系靴底の開発を行う。

## 2　実験方法

### 2.1　材料

ゴム材料として、天然ゴム（NR）のハイアンモニア処理ラテックスを使用した。パルプ状態でのセルロースの化学修飾について検討するため、日本製紙㈱から提供を受けた COOH 型 2,2,6,6-Tetramethyl 1-piperidinyloxy(TEMPO)酸化パルプ（カルボキシ基含量：1.97 mmol/g）を用いた。化学修飾用のアミンは、ゴム材料との反応を考慮して二重結合を有する 2-Methyl allylamine を用いた。CNF として、機械的な解繊処理により作製した市販品（㈱スギノマシン製、BiNFi-s；極長繊維品、標準品、極短繊維品）およびヒノキ、ユーカリ、バガスを原料として作製したリグノ CNF を使用した。NR/CNF 複合材料作製の際の加硫系配合剤としては、ステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤（スルフェンアミド系促進剤 BBS）を用いた。また、NR とエチレン－酢酸ビニル共重合樹脂（EVA）のゴムブレンドを作製し、靴底のモデル配合材として使用した。

### 2.2　リグノ CNF および NR/CNF 複合材料の作製

各原料（ヒノキ、ユーカリ、バガス）を粗粉砕機を用いて 100 μm 程度に粉末化した後、水に十分に浸漬させた粗粉砕物をグラインダー（増幸産業㈱製マスコロイダーMKCA6-2）により解繊処理を行うことでリグノ CNF を作製した。この際に、グラインダーのディスク間距離（クリアランス）を 250、200、150 μm と変化させ、一定のクリアランス毎にサンプリングし、解繊初期、解繊中期、解繊後期と各々解繊度合いの異なるリグノ CNF を調製した。

遊星型撹拌混合機を用いて所定条件で CNF（あるいはリグノ CNF）と NR ラテックスとの撹拌混合を行うことにより、CNF 配合ウエットマスターバッチを作製した。NR/CNF 複合材料については、ウエットマスターバッチを乾燥処理した後、二本ロールで加硫系配合剤（ステアリン酸：0.5 phr、酸化亜鉛：6.0 phr、硫黄：3.5 phr、加硫促進剤：0.7 phr）を混ぜ込むという方法を採用し、ゴム中の CNF の均一分散化を図った。得られた複合材料を 2 mm 厚の金型を用いて 150 ℃で所定時間熱プレス成形することにより、加硫ゴムシートを作製した。

### 2.3　NR/CNF 複合材料およびモデル配合靴底材の物性評価

引張試験については、ロール列理方向に採取した試験片を用い、㈱島津製作所製オートグラフ AG-20kNXD plus 型材料試験機にて JIS K 6251 に準じて測定を行い、応力－ひずみ曲線を求めた。なお、試験速度は 500 mm/min、試験温度は室温とした。

モデル配合靴底材の摩耗試験については、JIS K 6264-2 に準じて DIN 摩耗試験機（㈱安田精機製作所製）による比摩耗体積の測定およびテーバー摩耗試験機（㈱東洋精機製作所製 TS-2＋TSR-1）による摩耗体積の測定を室温で行った。なお、DIN 摩耗試験については、B 法、付加力 10.0 N、摩耗距離 40 m で行い、テーバー摩耗試験については、研磨輪として H22 を用い、付加力 9.8 N、回転速度 72 rpm、試験回転数 500 回転で行った。

### 2.4　リグノ CNF の形態およびモデル配合靴底材の相分離構造、CNF 分散状態の観察

解繊度合いの異なるリグノ CNF の形態について評価するため、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を行った。なお、SEM 観察試料にはオスミウムコートを施し、加速電圧 1 kV で観察した。

モデル配合靴底材中の NR と EVA の相分離構造や CNF の分散状態について評価するため、ウルトラミクロトームを用いて厚み 70 nm の超薄切片に切削した試料の透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った。なお、TEM 観察試料にはルテニウム酸（$RuO_4$）染色を施し、加速電圧 200 kV で観察した。

## 3　結果と考察

### 3.1　TEMPO 酸化パルプの化学修飾およびナノファイバー化

脱有機溶剤プロセスによる CNF の化学修飾が求められていることから、水中でアミンとの縮合反応が可能なカルボキシ基（－COOH）に着目し、カルボキシ基を有する TEMPO 酸化 CNF を水媒体中で化学修飾する方法の確立に取り組んだ。化学修飾後の洗浄を容易にできるという観点から、本研究ではナノファイバー化前の TEMPO 酸化パルプの状態で化学修飾し、その後解繊する方法について検討した。

TEMPO 酸化パルプの 1 wt%水分散液に 2 倍当量のアミンおよび縮合剤（N-(3-Dimethyl aminopropyl)-N’-ethyl carbodiimide hydrochloride と N-hydroxysuccin imide を組み合わせた系）を添加し、室温で 46 時間撹拌することにより縮合反応を実施した（図 1 のアミド結合形成反応）。窒素含量から算出したカルボキシ基のアミド化率は 0.86 であった。

縮合剤により作製した化学修飾 TEMPO 酸化パルプ（アミド結合形成体：Amide）および TEMPO 酸化パルプと 2-Methylallylamine を水中で混合して作製した化学修飾 TEMPO 酸化パルプ（図 1 のイオン複合体形成反応：I-cplx）の 1 wt%水分散液（ミキサー処理を行ったもの）を用い、高圧ホモジナイザーであるマスコマイザーX（増幸産業㈱製）により処理圧力約 200 MPa でナノファイバー化処理を行った。なお、アミド結合形成体のナノファイバー化には 6 パスを要し、得られたスラリー粘度は低かった。一方、イオン複合体は 1 パスで透明なゲル状となったためそこで処理を終えた。SEM 観察により、いずれの処理後の試料もナノファイバー化されていることが確認できた（図 1 の化学修飾 CNF）。

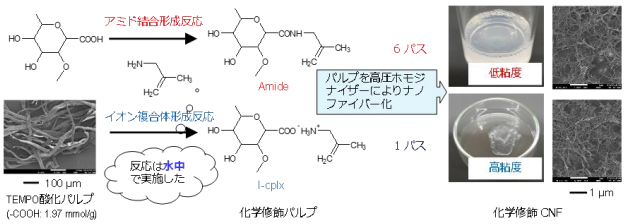



図 1　TEMPO 酸化パルプを原料とした化学修飾 CNF の作製方法

### 3.2　化学修飾 CNF を添加した NR/CNF 複合材料の引張物性

化学修飾 TEMPO 酸化パルプをナノファイバー化して得られた化学修飾 CNF を 5 phr 添加して作製した NR/CNF 複合材料の応力－ひずみ曲線を図 2 に示す。比較のために、Na 型の TEMPO 酸化 CNF を添加した複合材料（TEMPO_CNF）も作製した。CNF を添加したいずれの複合材料においても、CNF 未添加の加硫ゴム（NR blank）と比較してすべての伸長領域において引張応力が上回っていたことから、CNF 添加による補強効果は確認できた。NR/CNF 複合材料の中では、イオン複合体（I-cplx_CNF）を添加したものが最も補強効果が大きく、化学修飾の効果も確認することができた。アミド結合による化学修飾 CNF を添加した加硫ゴム（Amide_CNF）は、低伸長領域では TEMPO_CNF を添加したものと大きな相違は認められなかった。これは、高圧ホモジナイザー処理を 6 回行ったことにより繊維の折損が進み、補強効果があらわれなかったものと考えられる。

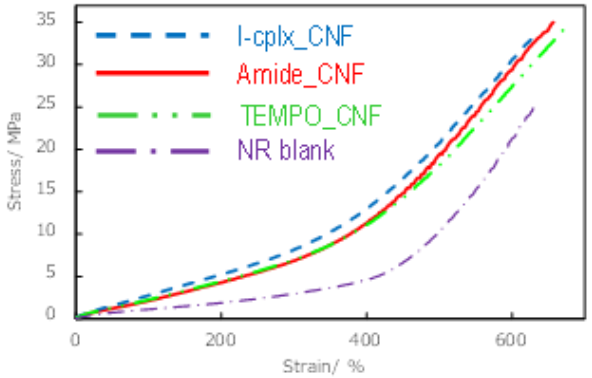



図 2　化学修飾 CNF を添加した NR/CNF 複合材料の応力－ひずみ曲線

### 3.3　繊維長の異なる CNF を添加した NR/CNF 複合材料の引張物性

繊維長の異なる各種 CNF を NR に 5 phr および 10 phr 添加した NR/CNF 複合材料の応力－ひずみ曲線をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。いずれの複合材料も CNF の接着処理は行っていないが、繊維長の違いによる引張物性への影響が顕著にあらわれた。5 phr 添加物、10 phr 添加物ともに繊維長が長いものほど各ひずみ領域における引張応力は大きくなった。

5 phr 添加物では、いずれの複合材料も引張強さは NR よりも大きくなった。破断伸びについては、極短繊維および標準繊維を添加したものでは 500 %以上伸びることがわかった。

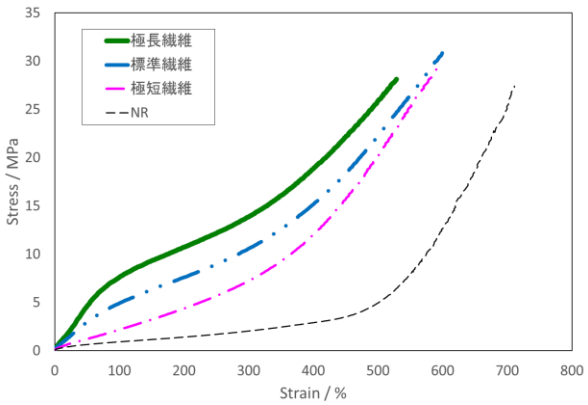



図 3　繊維長の異なる CNF を添加した NR/CNF 複合材料の応力－ひずみ曲線（CNF: 5 phr 添加物）

一方、10 phr 添加物では、極短繊維および標準繊維を添加したものは引張強さが NR よりも大きくなったが、極長繊維を添加したものでは引張強さが NR よりも低下した。また、繊維長が長くなるとともに破断伸びが顕著に低下した。これは、10 phr 添加物のように CNF を多量に添加すると、繊維長が長いものほど繊維同士の絡まり合いが生じ、CNF の分散性が低下するためではないかと考えられる。引張応力については、繊維長が長くなるほど著しく増大したが、標準繊維や極長繊維を添加したものでは伸びが 100 %以内の領域で応力－ひずみ曲線の傾きが大きく変化しており、CNF と NR との界面ですべりが生じていることがわかった。

CNF はアスペクト比の大きな繊維であることから、二本ロールによる混練やシート出しを行った際に CNF がロール列理方向に沿って配向し、引張物性に影響を及ぼす。極短繊維を添加したものでは列理方向とその直角方向において顕著な異方性が認められなかったが、極長繊維を添加したものでは列理方向とその直角方向では引張物性が大きく異なる挙動を示した。このことから、CNF 強化ゴム材料の材料物性をコントロールしていく上で CNF のアスペクト比やその配向が重要な因子であることが明らかになった。

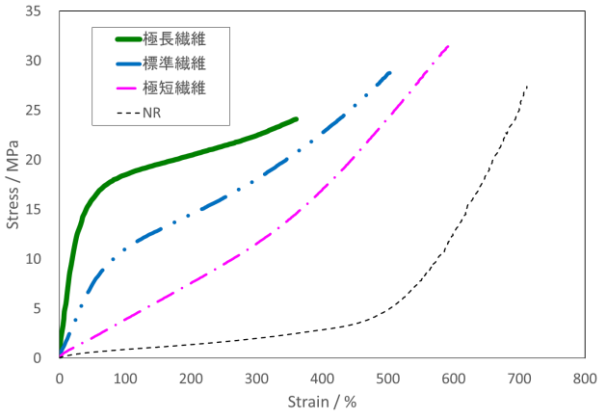
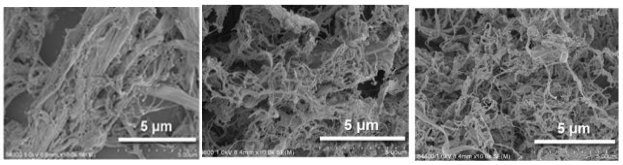



図 4　繊維長の異なる CNF を添加した NR/CNF 複合材料の応力－ひずみ曲線（CNF: 10 phr 添加物）

### 3.4　各種リグノ CNF の形態およびリグノ CNF を添加した NR/CNF 複合材料の引張物性

ヒノキ由来の各種リグノ CNF の SEM 像を図 5 に示す。解繊初期の段階で採取したものでは処理が不十分なために元の木質繊維の形状を留めており、ほとんどナノファイバー化していないことがわかった。一方、解繊中期や解繊後期の段階で採取したものでは十分にナノファイバー化が進行している様子が観察された。




解繊初期　　解繊中期　　解繊後期

図 5　ヒノキ由来の各種リグノ CNF の SEM 像

ヒノキ由来の各種リグノ CNF ならびに市販の機械処理 CNF を 3 phr（標準繊維）、5 phr（極短繊維）複合化した NR/CNF 複合材料の応力－ひずみ曲線を図 6 に示す。解繊初期の段階で採取したものでは処理が不十分なためにナ

ノファイバー化しておらず、補強効果が小さいことがわかった。一方、解繊中期や解繊後期の段階で採取したものではナノファイバー化が進行し、補強効果が増大するものの、その補強効果は市販の機械処理 CNF の極短繊維と同程度であった。また、解繊中期から解繊後期へ処理が進行するにしたがい、補強効果が低下する傾向がみられた。これは、解繊処理を強く施しすぎるとナノファイバー化の進行と同時に繊維折損が起こるため、CNF のアスペクト比が低下したことに起因するものと考えられる。

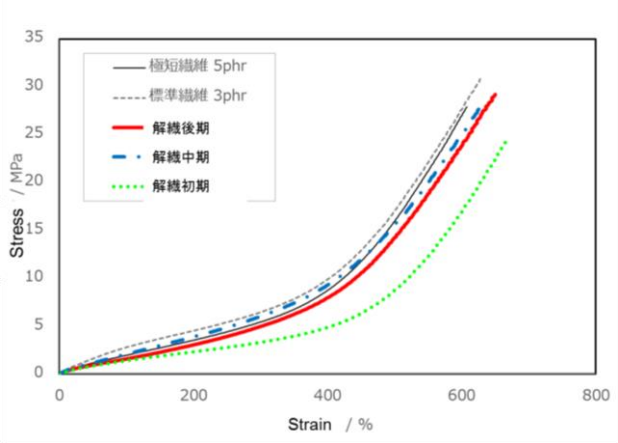



図 6　各種条件で作製したヒノキ由来のリグノ NR/CNF 複合材料の応力－ひずみ曲線

### 3.5　モデル配合靴底材の耐摩耗性

CNF 未添加および 5 phr 添加モデル配合靴底材について、DIN 摩耗試験機およびテーバー摩耗試験機を用いて摩耗試験を行った結果を表 1 に示す。DIN 摩耗試験の結果からは耐摩耗性への CNF 添加の顕著な影響は認められなかった。一方、付加力 9.8 N、500 回転というシビアな条件で行ったテーバー摩耗試験の結果からは CNF 添加が耐摩耗性向上に大きく寄与することが明らかになった。CNF をわずか 5 phr 添加するだけで、摩耗体積を未添加物の約 5 分の 1 まで減少させることができた。この結果は、次項に記載する材料の相分離構造と相関しており、相分離構造が微細化するほど材料の機能性が向上することが示唆された。

表 1　モデル配合靴底材の摩耗試験結果

| サンプル | DIN 摩耗試験<br>比摩耗体積(mm³) | テーバー摩耗試験<br>摩耗体積(mm³) |
|---|---|---|
| CNF 0 phr | 174 | 48 |
| CNF 5 phr | 148 | 10 |

### 3.6　モデル配合靴底材の相分離構造および CNF の分散状態

NR と EVA のゴムブレンドに CNF を添加して作製したモデル配合靴底材の TEM 観察結果を図 7 に示す。$RuO_4$ 染色を施すことにより、EVA 相と NR 相の海島構造が観察できた。その構造は、NR 相が海相、EVA 相が島相であり、CNF はマスターバッチ作製時に混ぜ込んだ NR 相中に分散していることが明らかになった。

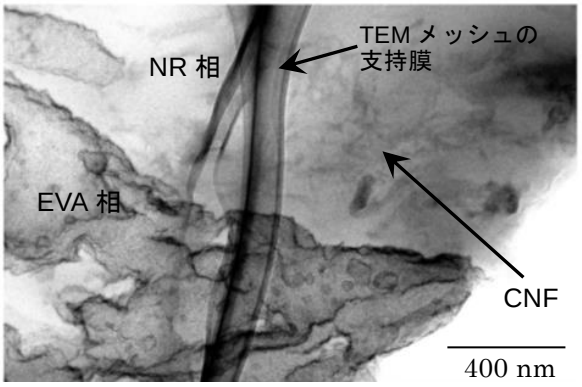



図 7　モデル配合靴底材の TEM 像

## 4　結　　論

パルプ状態で化学修飾を行ってからナノファイバー化して化学修飾 CNF を作製する手法を確立し、この化学修飾がゴム物性向上に有効であることを確認した。また、繊維長の異なる市販の機械処理 CNF や、出発原料によって長さを、解繊度合いによって繊維径を調整したリグノ CNF を調製し、これらを複合化したゴム材料の物性評価を行い、靴底材の補強性に優れた形状の CNF を見出した。さらに、靴底用ゴムブレンドの相分離構造形成への CNF の影響について明らかにし、靴底材の機能性（特に耐摩耗性）向上に寄与する因子を見出すことができた。

本事業の成果については、テレビ、新聞等のメディアでも取り上げられ、業界からの注目度も高い。このことから、今後も引き続き補完研究を実施し、実用化および事業化の推進を図っていく。

## 謝　　辞

本研究は、平成 27～29 年度戦略的基盤技術高度化支援事業の一環として実施しました。関係各位に深く感謝いたします。

（問合せ先　長谷朝博）

〔科学研究費助成事業 基盤研究C（日本学術振興会)〕

# 9　熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂の接着剤レス強力接合

柴原正文，長谷朝博，本田幸司

## 1　目　　的

一般的な医薬品容器は薬液を挿入した状態で出荷されており、栓と薬液とが直接接触する。そのため、拡散浸透した薬液が栓材であるゴムの内部物質（架橋剤などの配合剤）と化学反応を起こし、薬液成分が変質する恐れがある。
そこで、ゴムの表面に耐薬品性に優れるフッ素樹脂フィルムを被覆材としてラミネート接着することが好ましい。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、C-F 結合のみで構成され表面エネルギーが極めて小さく、フッ素樹脂の中で化学的安定性ならびに自己潤滑性に最も優れている。ただし、PTFE は最表層にある加工脆弱層（Weak Boundary Layer : WBL）があり、他の素材との接着性が極めて悪いため、事前に表面改質が必要不可欠である。

我々は、危険な薬液処理や接着剤も使用することなく、PTFE を「大気圧プラズマ ＋ 熱」による表面改質と表面硬化との相乗効果を利用して異種材料と強力に接着する熱アシストプラズマ処理を開発し特許出願している[1)]。PTFE 表面を分析した結果、PTFE の接着性を改善させるには、表面改質とともに WBL を架橋修復して硬度を向上させることが極めて重要であることが分かった[2)]。しかし、ゴム／PTFE 界面の接着機構を解明するにはゴム側の分析が不十分であった。そこで、本研究では数種類のゴムを用意し、ゴムに混練りする配合剤の組成を変えることで、異なる官能基を含む未加硫ゴムを作製し、熱アシストプラズマ処理した PTFE との接着性を評価することで、接着性に寄与する配合剤を調査した。

## 2　実験方法

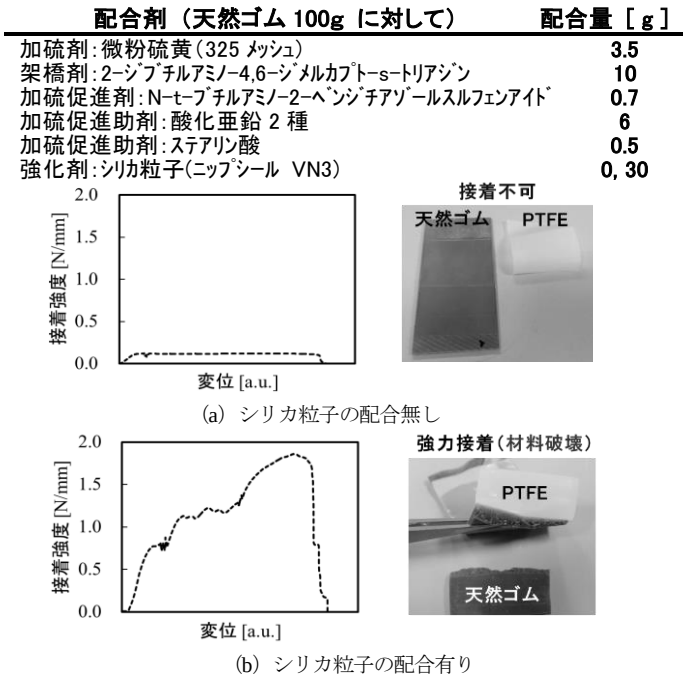
PTFE とゴムとの接着機構を予測して、ゴムと配合剤（架橋剤と強化剤）を組み合わせ、2 軸ロール成形機により混練して未加硫ゴムをシート状（厚さ 2 mm 程度）に作製した。

PTFE とゴムの接着プロセスとしては、先ず、PTFE（日東電工㈱製、ニトフロン No. 900UL、厚さ 0.2 mm）をアセトンと純水で超音波洗浄した後、容量結合型のプラズマ処理装置（明昌機工㈱製）を用いて熱アシストプラズマ処理を行った。励起ガスにはヘリウムを用い、大気圧充填した。処理中の PTFE の表面温度を放射温度計（㈱キーエンス製）で測定し、 PTFE の表面温度が 200 ℃以上になるように投入電力を調整した。次に、未加硫ゴムと熱アシストプラズマ処理した PTFE を鉄製金型に入れ、ゴムが加硫する条件で熱圧縮処理することで、加硫と同時に熱圧着した。そして、ゴム／PTFE 接着体の接着強度を T 字剥離試験により評価した。

## 3　結果と考察

クロロプレンゴム、架橋剤として硫黄・有機過酸化物・チオール（トリアジン系誘導体）を使用した実験結果は、いずれもゴム／PTFE 接着体の接着強度は 0.2 N/mm 以下となった。接着強度が非常に低い値を示したことから、ゴム分子内の Cl やこれら架橋剤が接着性に及ぼす影響は低いものと判断した。

一方、強化剤であるシリカ粒子を添加したところ、図 1 に示すようにゴム／PTFE 接着体の接着強度が大幅に向上した。シリカ粒子を添加していない混練条件では接着強度はほぼ 0 N/mm であったのに対して、シリカ粒子を添加した混練条件では接着強度が大幅に増加し、天




(a) シリカ粒子の配合無し

(b) シリカ粒子の配合有り

図 1　シリカ粒子の配合有無の比較

然ゴムが材料破壊する結果となった[3]。

そこで、シリカ粒子が熱アシストプラズマ処理した PTFE 改質表面との反応性を有するか確認するために、シリカ粒子を直接 PTFE に押し付け、シリカ粒子が PTFE に付着するかを確認した。未処理の PTFE 上にシリカ粒子を薄く塗布し、その上に熱アシストプラズマ処理した PTFE の改質面側を上に重ねてゴムがない状態で熱圧縮した。比較対照として、未処理の PTFE も同様に重ねて熱圧縮した。そして、重ねた PTFE 側の 2 枚に対して、熱圧縮で押しつけたシリカ粒子のうち未反応のシリカ粒子を十分に除去するため、純水で洗い流しと超音波洗浄（5 min）を一連 4 回繰り返した。洗浄後に各 PTFE 表面の X 線光電子分光（XPS）分析を行って、シリカ粒子の残存状況を確認した[4]。

図２は、一般的なゴム強化剤であるシリカ粒子（東ソー・シリカ㈱製、ニップシーVN3）を塗布した場合の XPS 分析結果を示す。PTFE の改質表面には、シリカ粒子の残留成分である Si が検出された。4 回の超音波洗浄後もシリカが吸着したことになり、強い化学的結合が生じていたと判断できる。他方、未処理 PTFE 表面では Si が検出されなかった。

比較対照として、親水性シリカ粒子（旭化成ワッカーシリコーン㈱製、N20）と疎水性シリカ粒子（旭化成ワッカーシリコーン㈱製、H18）を用意して図２と同様の実験を行った。図３は、親水性シリカ粒子を塗布した場合の XPS 分析結果を示す。PTFE の改質表面には、シリカ粒子の残留成分である Si が検出されて、親水性シリカが吸着したことになり、強い化学結合が生じていたと判断できる。他方、未処理 PTFE 表面では Si が検出されなかった。

図４は、疎水性シリカ粒子を塗布した場合を示す。PTFE の改質表面には、シリカ粒子の残留成分である Si が検出されず、疎水性シリカが吸着しなかったことになる。また、未処理 PTFE 表面でも Si が検出されなかった。よって、疎水性シリカの場合は化学的結合が生じなかったと判断できる。

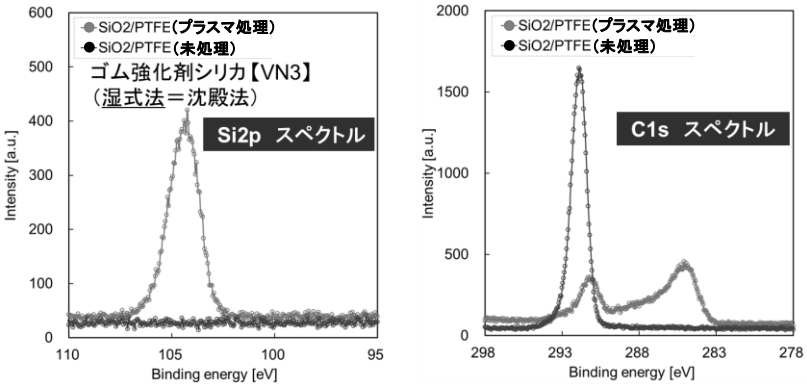



図２　強化剤シリカ粒子の PTFE 表面残留状況

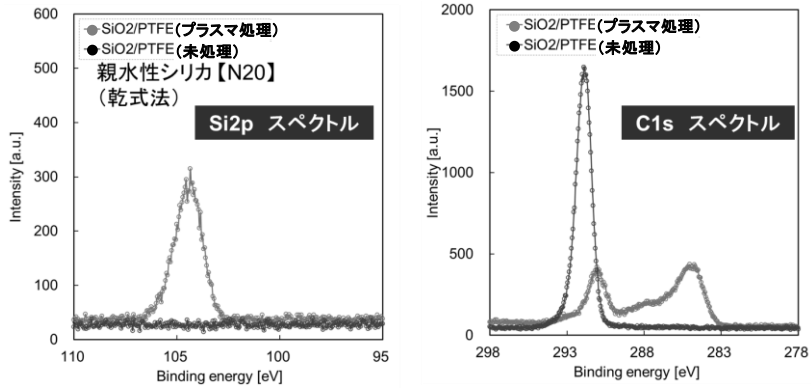



図３　親水性シリカ粒子の PTFE 表面残留状況

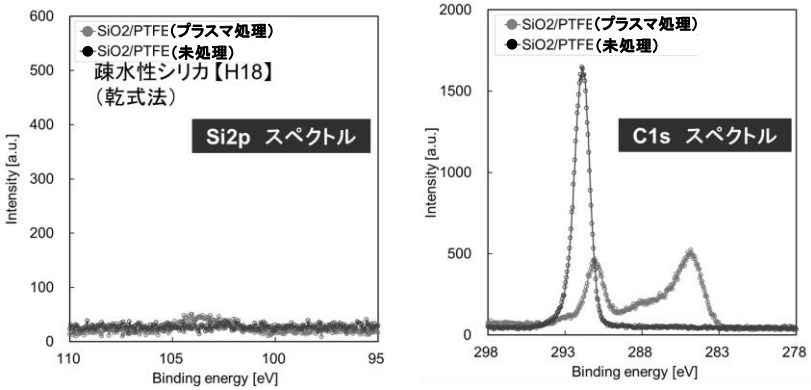



図４　疎水性シリカ粒子の PTFE 表面残留状況

以上の結果から、熱アシストプラズマ処理した PTFE 改質表面に生じたカルボキシル基または水酸基は、ゴム強化剤のシリカ粒子表面に生じる水酸基との間で水素結合および脱水縮合反応して化学結合している可能性が高いと言える。

## 4　結　　論

数種類のゴムを用意し、かつゴムに混練りする配合剤の組成を変えることで、異なる官能基を含む未加硫ゴムを作製し、熱アシストプラズマ処理した PTFE 改質表面と熱圧縮した。その結果、強化剤である親水性シリカ粒子を添加し

たゴムの接着強度が大幅に向上した。PTFE 改質表面のカルボキシル基または水酸基と、シリカ粒子表面に生じる水酸基との間で水素結合および脱水縮合反応して化学結合が生じたと考えられる。

謝　　辞

本研究は、平成 27～29 年度科研費・基盤C（課題番号 15K05723）の助成を受けて、大阪大学大学院工学研究科附属超精密科学研究センターとの共同プロジェクトとして実施しました。

参 考 文 献

1) 大久保雄司, 石原健人, 柴原正文, 長谷朝博, 本田幸司, 山村和也：特願 2015-175199
2) Y. Ohkubo, K. Ishihara, H. Sato, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, RSC Adv., 7, 6432 (2017)
3) 大久保雄司, 柴原正文, 長谷朝博, 本田幸司, 遠藤勝義, 山村和也, 日本接着学会年次大会講演要旨集, 55, B-7 (2017)
4) Y. Ohkubo, M. Shibahara, K. Ishihara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, J. Adhesion, (2018) in Press

（問合せ先　柴原正文）

〔科学研究費助成事業 若手研究B(日本学術振興会)〕

# 10　表面ナノ構造制御による高機能ゴム材料の創製

本田幸司

## 1　目　　的

ゴムやプラスチックに代表される高分子材料の表面状態は、製品の設計や実用に大きな影響を与える。表面状態を表す代表的な性質の一つであるぬれ性は、洗浄性・撥水撥油性・接着性・生体適合性など多くの現象に関連しており、ぬれ性の制御は極めて重要である [1]。近年では、タブレット端末の普及により、その筐体部やパネル部に使われているプラスチック部材の防汚性の向上や、印刷機の摺動部に用いられているゴムロール表面のぬれ性の制御など、その重要性はますます高まっている。

従来、高分子材料に対して行われている表面改質法としては、プラズマ処理やスパッタ処理、蒸着やディップコートによるコーティングが、汎用的である。しかし、これらの手法は、後処理である事や改質層の劣化という問題が懸念されていた。

近年、新たな改質法として、改質剤をあらかじめ材料に添加しておき、それらを表面へ濃縮させるという手法が注目を集めている [2]。我々もこの手法に着目し、自発的表面濃縮を利用したゴム材料の表面改質に関して研究を行ってきた [3]。その結果、高い撥水撥油性を示す含フッ素共重合体を添加したゴム材料において、含フッ素共重合体が表面へ濃縮し、高い撥水撥油性を示すことが明らかとなった。

一方、この改質法では添加する改質剤によって表面の特性が決まってしまうため、付与できる機能性に制約がある。

本研究では、含フッ素共重合体の表面濃縮により改質したゴム材料の機能性向上を目的として、以下のような手法を提案する。

材料の表面に微細な構造が形成されるとその構造に応じた表面特性を発現する [4]。近年ではその微細構造を生物から模倣（バイオミメティック）する事でその生物と同等の機能を発現させるといった研究が報告されている [5]。本研究では、表面濃縮により改質したゴム材料の表面に、サブミクロン～ナノメートルオーダーの微細な構造を付与する事で、改質剤の濃縮だけでは達成できない高機能な表面の構築や、微細構造による機能性の制御を行う（図 1）。この手法により、例えば、里芋の葉のような凹凸構造（図 2）を付与することで、超撥水撥油性といった高機能な表面の構築が可能となる。また、ライン状の構造を形成することで、異方性のある表面の構築が可能となる。

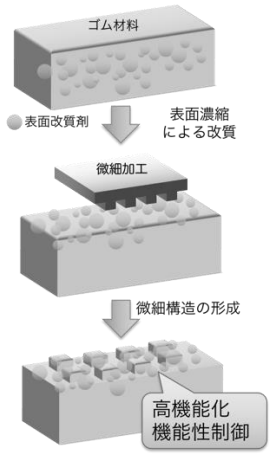



図 1　ゴム材料表面への微細構造形成の概念図

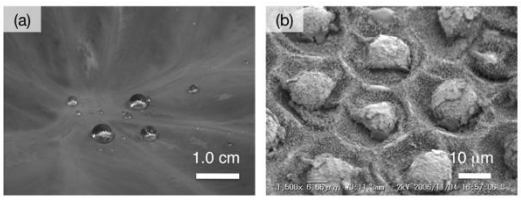



図 2　里芋の葉の（a）写真、(b）電子顕微鏡像

## 2　実験方法

### 2.1　ゴム材料の混練

ゴム材料としては、天然ゴム（NR）および SBR を用いた。含フッ素共重合体は、2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate と stearyl methacrylate とのランダム共重合体（P(F8A-*co*-StMA)）を合成し、添加した。表 1 に示す配合に従い、オープンロールにより混練を行った。

### 2.2　加硫および微細構造形成

微細構造形成は、ナノインプリント法を利用した。ナノインプリント法は、サブミクロン～ナノメートルオーダーのパターンを有するモールドを樹脂表面に押付け、パターンを転写する技術 [6]である（図 3）。従来のリソグラフィ法などと比べ、モールドを押し付けるだけでパターンの形成が可能であるため、高スループット、

省エネルギー、低コストというメリットがあり近年活発に研究がなされている技術である。通常、ナノインプリント法では、試料をガラス転移温度（軟化点）以上に加熱後モールドを押しつけ、冷却後にモールドを外すという工程を経る。ゴム材料の場合、ガラス転移温度が室温以下であり、加硫後に微細構造の形成を行う事が困難であるため、加硫と同時に微細構造の形成を行う方法で検討を行った。ナノインプリンター（NM-040, 明昌機工（株）製）を用いて、まず、未加硫ゴムをシリコンウェハに挟み込み、373 K において約 2 mm 厚に予備成形を行った後、ゴム上にモールドを設置し、NR は 433 K で 4 分間、SBR は 448 K で 4 分間、所定の圧力にて加硫成形を行った。モールドとしては複数のパターンが刻まれたものを使用した（(株)共同インターナショナル製)。

表 1　配合組成（値はゴム 100g に対して添加した量（g））

| ゴム種 | NR | SBR |
|---|---|---|
| 酸化亜鉛 | 5.00 | 3.00 |
| 硫黄 | 2.25 | 1.75 |
| ステアリン酸 | 2.00 | 1.00 |
| 加硫促進剤 | 0.70 | 1.00 |
| P(F8A-*co*-StMA) | 1.00 | 1.00 |

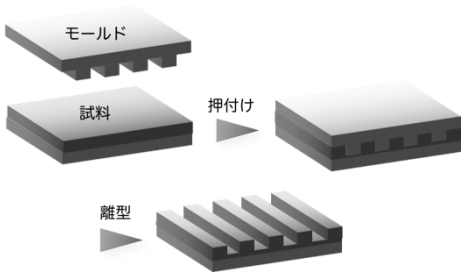



図 3　ナノインプリント法の概念図

2.3　評価

微細構造形成後のぬれ性の評価は、接触角測定（DSA-100S, Krüss 製）により行った。使用したモールド及び、微細構構造形成後の表面形態は走査型プローブ顕微鏡（SPM）観察（E-sweep, （株）日立ハイテクサイエンス製）により行った。表面の化学状態は X 線光電子分光（XPS）分析（PHI5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI（株）製）により評価した。

## 3　結果と考察

### 3.1　ゴム材料表面の微細構造の観察

まず、ナノインプリントしたゴム材料表面の形態観察を行った。図 4 に今回使用したモールドの外観と各パターンの SPM 像を示す。モールド上にはドット・ピラー・ラインの 3 種類のパターンが刻まれており、直径・幅は 0.5, 1.0, 2.0 μm であることが確認できる。図 5 に、上述のモールドを用いて加硫・ナノインプリントを行った（a）NR および（b）SBR 表面の SPM 像を示す。パターンのサイズが小さくなるにつれて成形不良が目立つようになる傾向はあるものの（主に中央 0.5 μm サイズのパターン)、概ねモールドの形状を反映した構造が形成されていた。この事は、ゴム材料のような複雑な材料においてもサブミクロン～ナノメートルオーダーの微細加工が可能である事を示すものである。なお、NR と SBR を比べた場合に、NR において成形不良が顕著であった。これは、ゴムの硬度や粘度が影響しているものと考えられる。今回の検討では、ゴムに充填剤（補強剤）を添加していないため、粘度が高く、硬度も低い。NR は SBR に比べて著しく粘度も高く硬度も低いため、成形の結果に影響が出たのではないかと考えられる。従って、実用的な配合などで同様の検討を行えば、更に微細な加工も可能となるのではないかと推察される。

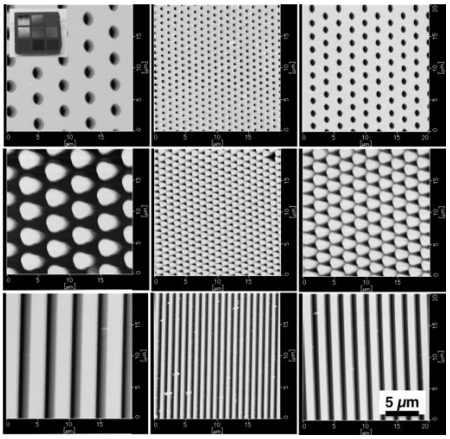



図 4　モールドの SPM 像

### 3.2　微細構造形成によるぬれ性への影響

次に、ゴム表面上の微細構造が、ぬれ性に及ぼす影響を接触角測定により評価した。接触角測定には、水と *n*-ヘキサデカン（*n*-HD）を液滴として用いた（いずれも 1μL)。図 6 に P(F8A-*co*-StMA)を添加していない SBR（ブランク SBR）上での液滴の様子と接触角を、図 7

に P(F8A-*co*-StMA)を添加した SBR（SBR+F）上での液滴の様子と接触角を示す。いずれの試料においても、表面の微細構造の形状に応じてぬれ特性が変化していることが確認された。ピラー構造が形成された表面上（図 6 （a），図 7（a））では、対水接触角 140º 以上の超撥水性を示した。一方、ライン構造が形成された表面上（図 6 （b），図 7 （b））では、ラインに対して垂直な方向と、平行な方向とで、接触角が異なる、所謂、ぬれの異方性 [7]を示した。また、ブランク SBR と SBR+F で比較した場合に、SBR+F において接触角が高くなっている事がわかった。この結果より、微細構造形成後のゴム材料表面にも、高撥水撥油性の P(F8A-*co*-StMA)が濃縮していると示唆される。

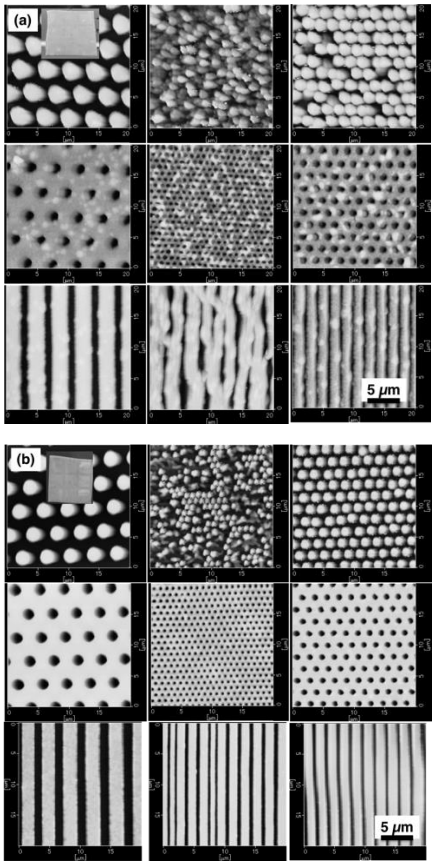



図 5 （a） ナノインプリント後の NR、（b）ナノインプリント後の SBR の SPM 像

3.1 微細構造上の化学状態

P(F8A-*co*-StMA)が、微細構造が形成されたゴム表面上においても濃縮が起こっていることを確認するために、XPS 測定による最表面の化学状態分析を実施した。図 8 にブランク SBR と SBR+F の XPS の定性分析の結果を示す。SBR+F において、ブランク SBR では観測されていないフッ素由来のピーク（700 eV 付近）が確認された。この結果は、SBR+F の表面に P(F8A-*co*-StMA)が存在していることを示唆するものである。以上から、微細構造形成後も含フッ素高分子の表面への濃縮は維持されていると考えられる。

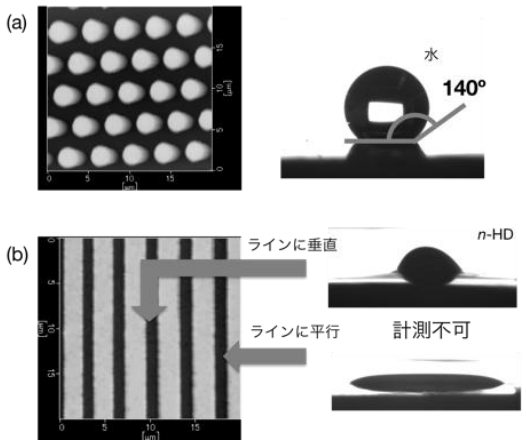



図 6 ナノインプリントされたブランク SBR 上での液滴の形状と接触角
（a）ピラー、（b）ライン

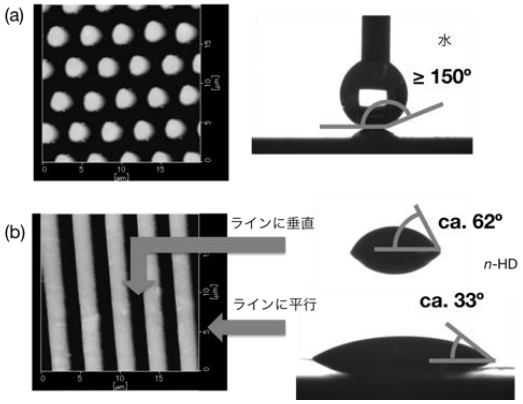



図 7 ナノインプリントされた SBR+F 上での液滴の形状と接触角
（a）ピラー、（b）ライン

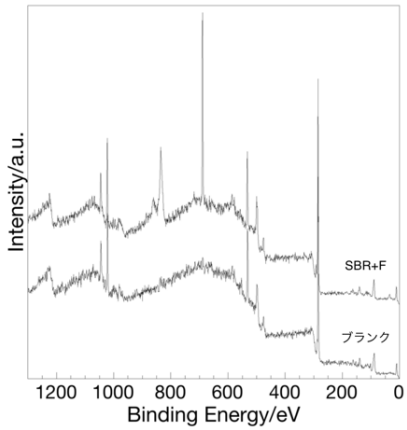



図 8　ブランク SBR と SBR+F の XPS サーベイスペクトル

## 4　結　　論

本研究では、含フッ素共重合体の表面濃縮により改質したゴム材料の機能性向上を目的として、ゴム表面への微細構造形成を検討した。ナノインプリント法による微細構造形成を試みたところ、サブミクロン～ナノメートルオーダーの構造形成が可能である事を見出した。また、微細構造が形成されたゴム表面では、構造に応じたぬれ特性（超撥水・ぬれの異方性）を発現する事が確認された。さらに、含フッ素高分子を添加したゴムでは、微細構造を形成させた表面上においてもフッ素の表面濃縮が起こっている事が明らかとなった。以上より、機能性分子の濃縮による表面改質と、微細構造形成による表面特性の高機能化を両立させた、新たな表面改質法の知見を得ることができた。

## 謝辞

本研究は JSPS 科研費 15K18227 の助成を受けたものです。ナノインプリンターによる微細構造形成に際してご協力いただいた九州大学・高原淳教授に心よりお礼申し上げます。

## 参 考 文 献

1) 角田光雄, ぬれ技術ハンドブック(2001).
2) K. Fukuhara, Y. Fujii, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, and T. Seki, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 5988 (2013).
3) 本田幸司, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 24, 15 (2015).
4) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii, Langmuir, 12, 2125 (1996).
5) T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, and J. Aizenberg, Nature, 477, 443 (2011).
6) S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, Appl.Phys.Lett., 67, 3114 (1995).
7) A.W. Neumann and R. J. Good, J.Colloid Interface Sci., 38, 341 (1972).

（問合せ先　本田幸司）

〔重点領域研究推進事業〕

# 11　セルロース系材料を活用した包装用バリアフィルムの開発

佐伯光哉，阿知良浩人

## 1　目　　的

パルプを解繊してセルロースナノファイバー（ＣＮＦ）を取り出す方法の一つに機械式解繊技術がある。連続的な処理が可能であることから、この方法による量産化が期待されている。この技術によって作製したＣＮＦから製膜したシート（ＣＮＦシート）は半透明の薄い膜（約 20 μm）でありながらも酸素のバリア性が非常に優れていることがこれまでの研究で分かっている [1)]。この特徴は、包装分野の課題であるフードロス対策、石油を原料としない材料として期待されている。一方、ＣＮＦシートは吸湿により酸素のバリア性が損なわれる欠点がある。その対策として水蒸気バリア性のあるポリプロピレンフィルム（ＰＰフィルム）とラミネートする方法、ガスの透過を遅延することが可能な層状粒子などをブレンドする方法がある。本研究では、湿度のある状態においても酸素バリア性を維持できる包装資材の開発を目指し、ＣＮＦシートの作製方法から、２次加工について検討したので報告する。

## 2　実　　験

### 2.1　原材料

ＣＮＦは機械的解繊方法で製造された（株）スギノマシン製、BiNFis セルロース BMa-10010（濃度 10wt.%）を使用した。層状粒子として水溶性のものを、セルロースの架橋処理にはクエン酸を使用した。また、ラミネート用ＰＰフィルムの作製は、サンアロマー（株）製、PM-921M を、ラミネート用接着剤はユニチカ（株）製、エリーテルを用いた。

### 2.2　シート作製方法

表１に示す４種類のＣＮＦシートを作製し、試料とした。ＣＮＦシートの作製は図１に示すように、ＣＮＦ原料を希釈し分散安定させたものを、塗布器を用いてメッシュシート上に広げて均一な厚みにした。さらに上下を濾紙で挟んで圧縮することで脱水処理を行なった後、オーブンを使用して 90 ℃ で乾燥させＣＮＦシート（試料１）を作製した。

ラミネートに使用したＰＰフィルムは、熱プレスにより樹脂を厚さ 200 μm のフィルムに成形したものである。ラミネートは、ＰＰフィルムに接着剤を塗布後、80 ℃で溶剤を蒸発させ、その上にＣＮＦシート（試料１と同じ）を置いて 80 ℃ で接着処理し試料２を作製した。

表１　試料の種類

| 試料 | 試料１ | 試料２ | 試料３ | 試料４ |
|---|---|---|---|---|
| 種類 | ＣＮＦ単体 | ラミネート | ブレンド | ブレンド |
| 添　加<br>複合物 | － | ＰＰフィルム | 層状粒子 | クエン酸 |

試料３、試料４は、ＣＮＦ希釈時に、水に分散させた添加物を混合して均一分散した後にＣＮＦシートを作製した。

### 2.3　バリア性測定

バリア性の評価は、図２に示す Systech

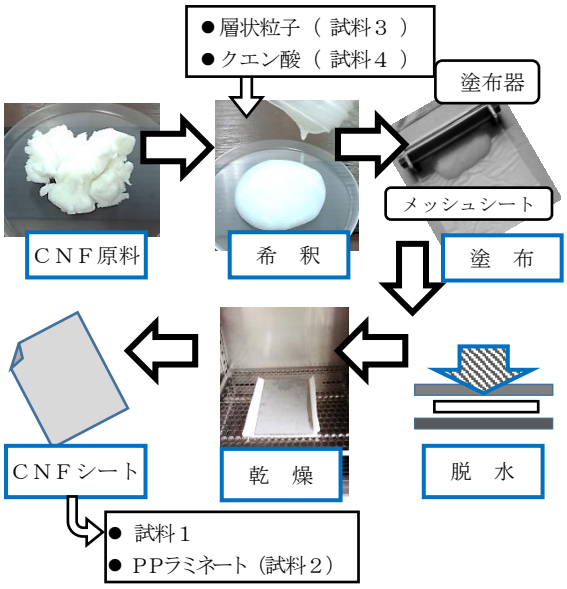



図１　ＣＮＦシートの作製方法

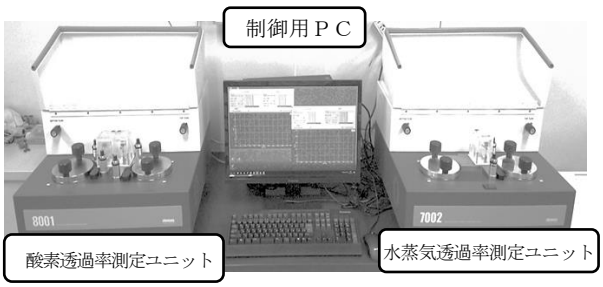



図２　ガスバリア測定装置

Illinois 社製 Model 8001／7002 を使用し、等圧法による酸素透過率（OTR）、水蒸気透過率（WVTR）をそれぞれ測定した。測定条件は、OTR 測定は 23 ℃ とし、加湿は酸素側のみ実施した。WVTR 測定は、水蒸気側 40℃、90%RH で測定した。

## 3　結　　果

### 3.1　ＣＮＦシート作製

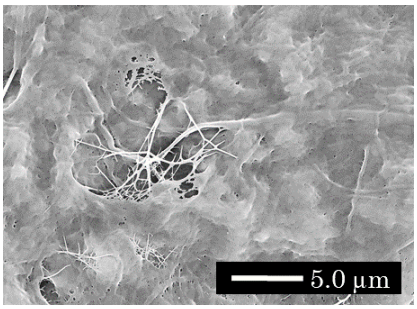



図３　ＣＮＦシートのＳＥＭ写真

ＣＮＦを希釈して塗布器による均一な厚みに広げることが可能であった。ＣＮＦが分散しない塊、塗布器によるコートを妨げるような現象は発生しなかった。また、メッシュシートは、ＣＮＦが透過することもなく、乾燥後にＣＮＦシートの剥離も可能であった。この方法で、試料１、３、４の試料作製は可能であった。作製したシートについて試料１の SEM 観察写真を図３に示す。太さ１μm 未満の繊維が観察されることより、ＣＮＦが凝集してシート状となっていることが確認できた。

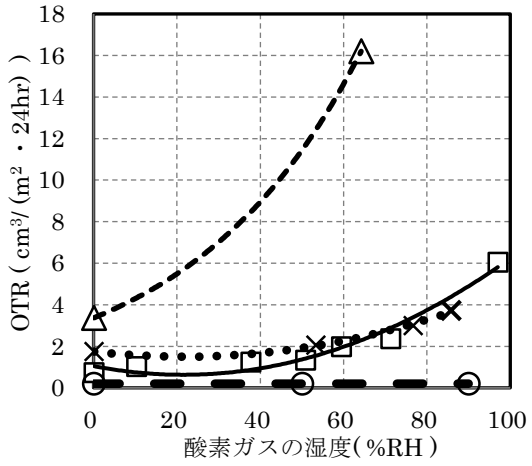



図４　酸素透過率の湿度依存性

（ □：試料１ ○：試料２ △：試料３ ×：試料４ ）

試料２の作製では、80 ℃ でＰＰシートとＣＮＦシートを接着処理したが、これまでに実施したヒートラミネートで問題のあった膨張率の違いによる剥離、皺発生はなかった。

### 3.2　バリア性

酸素ガスバリア性の湿度依存性の測定は、23 ℃ において酸素側の湿度を 0 から 95 %RH（試料毎に異なる）まで変化させて実施した。この時の結果を図４に示した。湿度 0 %RH（ドライ条件）ではいずれの試料もバリア性は優れていることがわかる。湿度を上げていくと、試料３のバリア性は著しく低下した。試料１は、ＣＮＦ単体であるが、90 %RH で 6 $cm^3/(m^2 \cdot 24hr)$ の透過が確認した。しかし試料２は、ＰＰフィルムのラミネートにより、酸素側湿度 90 %RH においても 0.1 $cm^3/m^2$ 24hr を維持できることを確認した。参考のためＰＰフィルム単体では OTR = 200 $cm^3/(m^2 \cdot 24hr)$、WVTR = 0.6 $g/(m^2 \cdot 24hr)$ であった。）なお、クエン酸によるセルロースに架橋処理を施した試料４は試料１とよく似た挙動を示している。

試料４のセルロースの架橋は、赤外分光分析より試料４に 1730$cm^{-1}$ 付近の吸収スペクトルが確認されたことより架橋構造を確認した。しかしシートの強度を測定した結果、試料１は 80MPa であったが、架橋処理した試料４は 40MPa と約 1/2 に低下しており、架橋による補強効果は確認できなかった。

## 4　結　　論

ＣＮＦシートのバリア性について、湿度に影響されずに酸素バリア性を維持できる方法を検討した。その結果、試料２のＰＰフィルムをラミネートが有効であることが分かった。但しＣＮＦシートの強度について製造上、使用上の面から補強する必要があると考えられる。


## 謝　　辞

CNFのシート作製方法については高知県立紙産業技術センター　加工技術課　鈴木慎司様のご指導をいただきました。感謝申し上げます。


## 参 考 文 献


1) 佐伯光哉:パルプ解繊による CNF シートの開発～ガスバリア性と包装材としての評価～,
Nanocellulose Symposium 2017　第 337 回 生存圏シンポジウム予稿集, March(2017)



（問合せ先　佐伯光哉）

〔重点領域研究推進事業〕

# 12　酵素を用いたセルロースナノファイバーの化学修飾に関する研究

平瀬龍二，今井岳志，長谷朝博

## 1　目　　的

当工業技術センターでは、ゴム材料（親油性材料）に親水性材料であるセルロースナノファイバー（CNF）を複合し、ゴム材料の補強を行っているが、補強効果をさらに増大させるため、CNF の改質（化学修飾による疎水化および反応性付与）に取り組んできた。現在は、図１に示すようなオクテニルコハク酸無水物によるセルロースの化学修飾を検討している。

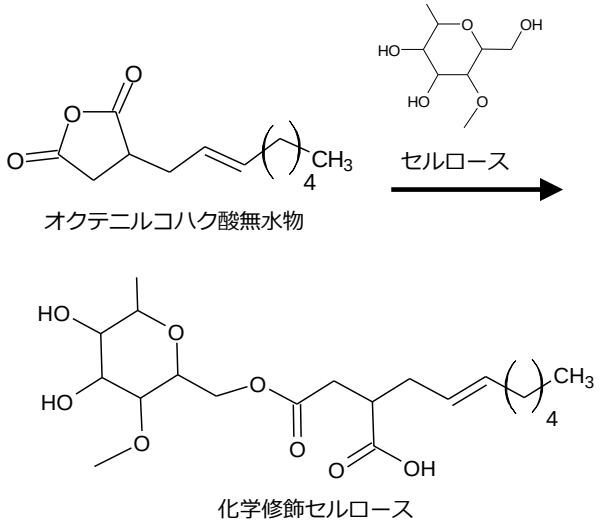



図１　オクテニルコハク酸無水物を用いたセルロースの化学修飾

地球環境保護および労働安全衛生の観点からも有機溶媒などの化学物質を用いない化学修飾手法の開発が望まれており、我々も当該技術の開発を行ってきた。その結果、図１の化学修飾を、有機溶媒を用いない（無溶媒）で実施する方法を確立したが反応触媒としてピリジンが必要であった。ピリジンは悪臭を有するだけでなく有害であるため、使用を避けることが望ましい。本研究では、安全性が高く、温和な条件下でエステル化を触媒することができる酵素を反応触媒として用いることにした。

例えば、リパーゼはエステル結合を加水分解する酵素であるが、水が少ない系（無水の有機溶媒中など）で用いると、逆反応であるエステル化を触媒するものが存在する。本研究では酵素のこの特性を利用し、酵素触媒によるセルロースの化学修飾を実現する。種々の酵素が各社より販売されているが、本反応に適した酵素は市販では得られないため、目的酵素を生産する細菌の探索する必要があった。

本研究での研究内容および目標は次のとおりである。溶解性の高い糖であるグルコースにオクテニルコハク酸無水物を反応させて得られる物質を細菌の栄養源とした集積培養法により、リパーゼあるいはエステラーゼ保有細菌を土壌から単離する。さらに得られた細菌が生産する酵素を用いてセルロースの化学修飾反応を実施し、最適な酵素・細菌を絞り込み、当該酵素の精製・スクリーニングを行うことを目標とした。最終的には、ピリジン触媒を用いた場合と同等の化学修飾パルプを得ることができる条件の確立を目指す。

## 2　実験方法

### 2.1　土壌採取

兵庫県内３地域（淡路市、たつの市、宝塚市）45ヶ所（県有地）から土壌約１ g を採取した。

### 2.2　培養条件

採取した土壌１ g を 0.85 %の滅菌した生理食塩水下で懸濁・遠心分離後、上清 100 μL を分取し、アルケニルコハク酸で修飾したグルコース（化学修飾グルコース）を炭素源とした培地（0.5 % 化学修飾グルコース、0.2 % $KH_2PO_4$、0.2 % $K_2HPO_4$、0.2 % NaCl、0.05 % $NH_4Cl$、0.01 % $MgSO_4 \cdot 7H_2O$、0.01 % 酵母エキス、0.0001 % Cycloheximide、pH 7.3）5 mL に添加した。これを 32 ℃で 1 週間振盪培養後に懸濁したものを選択し、同組成の寒天培地に 500 μL 塗布後、さらに１週間静置培養することで集積培養した。その中で、コロニーを形成したものを希釈法にて単離した。

### 2.3　粗酵素溶液によるセルロースの反応解析

各菌体を 5 mL の LB 培地（1 % NaCl、1 % トリプトン、0.5 % 酵母エキス）にて 32 ℃、24 時間振盪培養し、その後 200 μL のアセトニトリルおよび 1M MOPS（pH 7.0）を 10 μL 添加することで粗酵素溶液（Crude extract）とした。この素酵素溶液に市販の CNF および TEMPO 酸化パルプ（日本製紙㈱からの提供

品）100 mg（wet）を添加後、アルケニルコハク酸無水物 20 μL を添加懸濁し、室温下静置にて反応を開始した。24 時間後、遠心分離にて CNF およびパルプを分離した。その後、500 μL の蒸留水を加えてピペッティングにより洗浄し、遠心分離にて上清を破棄する操作を３回繰り返した。さらに、同様の操作でエタノールを用いて２回洗い、減圧により乾燥させた。乾燥した CNF およびパルプを FT-IR にて解析することで、エステル結合の形成を評価した。

２.４　市販酵素によるセルロースの反応解析

各市販リパーゼ（Lipase AK Amano、Lipase AS Amano、Lipase AYS Amano、Lipase G Amano 50、Lipase PS Amano SD、Lipase PS IM Amano）5 mg を用い、上記と同様の手法により、エステル結合の形成を評価した。

２.５　他の酵素によるセルロースの反応解析

コニフェリルアルコール、コニフェリルアルデヒド、シナピルアルコール、シナピン酸を各 1 mg、1 mL の反応用溶液（5 mM EDTA、50 mM Tris-HCl（pH 10）、100 mg の綿布、ペルオキシダーゼ 1 mg）に添加後、3 % 過酸化水素 20 μL を５分毎に 10 回添加し、反応を開始した。反応後に希塩酸溶液に浸漬させ、各試料を遠心分離後、500 μL の蒸留水を加えてピペッティングにより洗浄し、遠心にて上清を破棄する操作を 6 回繰り返した。乾燥した綿布を FT-IR にて分析することで、結合の形成を評価した。

## ３　結果と考察

３.１　リパーゼ保有細菌の単離および評価

集積培養により、化学修飾グルコースを炭素源として生育可能な細菌を 12 株単離した。続いて各菌体の溶解物である粗酵素液を用いて、アルケニルコハク酸無水物と CNF および TEMPO 酸化パルプとの反応を FT-IR にて測定したが、コントロールである未反応 CNF あるいは TEMPO 酸化パルプと有意な差はみられなかった。これらの細菌がアルケニルコハク酸とグルコースに分解可能なリパーゼを有していることが示唆されるが、それらのリパーゼには逆反応活性がないことが考えられた。目的の酵素を得るためには、今回確立した反応系を用いて、引き続き菌種のスクリーニングと単離、活性評価の繰り返しが必要と考えられる。

さらに、市販のリパーゼを用いて同様の反応を試みたが有意な変化はみられなかった。酵素およびセルロースがとも反応媒体（アセトニトリル）に溶解（あるいは膨潤）しないため、反応が起こらなかった可能性もあると考えている。

３.２　ペルオキシダーゼによる化学修飾

リパーゼが触媒するのはエステル結合形成（または分解）反応であるが、自然界におけるセルロース修飾ではリグニンまたはヘミセルロースとのエーテル結合が検出されている。このエーテル結合の形成がどのように行われているかは未だ明らかではないが、フェノール類が何らかの酵素によって酸化されることによってキノンメチド中間体が生成し、続いて近傍のセルロース水酸基が求核攻撃することによって形成されるのではないかと推測されている。

そこで、リグニンの前駆体であるフェノール類をペルオキシダーゼ存在下で過酸化水素によって酸化することで、キノンメチドが形成されるという仮説を立て、ここにセルロース（綿布）を添加した際にどの様な変化が起きるかを比色および FT-IR を用いて評価した。その結果、コニフェリルアルコール、コニフェリルアルデヒド、シナピルアルコール、シナピン酸において綿布の色調変化がみられた。その中でも、シナピン酸を用いた場合に顕著な呈色が観察された（図２）。このことから、セルロースとシナピン酸との反応が良く進んでいると示唆された。

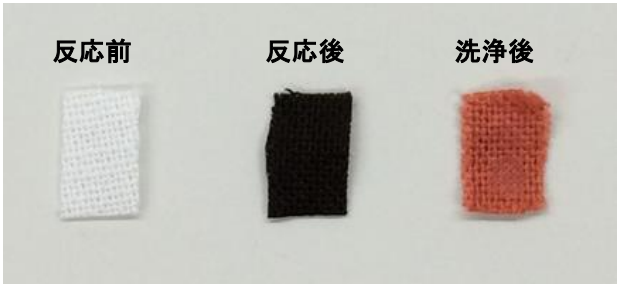



図２　反応前後における綿布の色調

また、FT-IR 分析により、着色した綿布には 1520 $cm^{-1}$ にベンゼン環の骨格振動由来のピークが観察された。このピークはリグニンにもみられ、解析ソフトによる物質検索ではリグノセルロースを含む段ボールと判定された。これらの結果から、ペルオキシダーゼによるセルロース修飾反応経路を例えば図３のように推測している。

今後は単糖などのよりシンプルな構造の化合物をモデルとして用いることで詳細な反応機構解明を試みるとともに、本反応をパルプの化学修飾に適用し、それから作製した化学修飾 CNF で補強した天然ゴムの物性を評価したいと考えている。

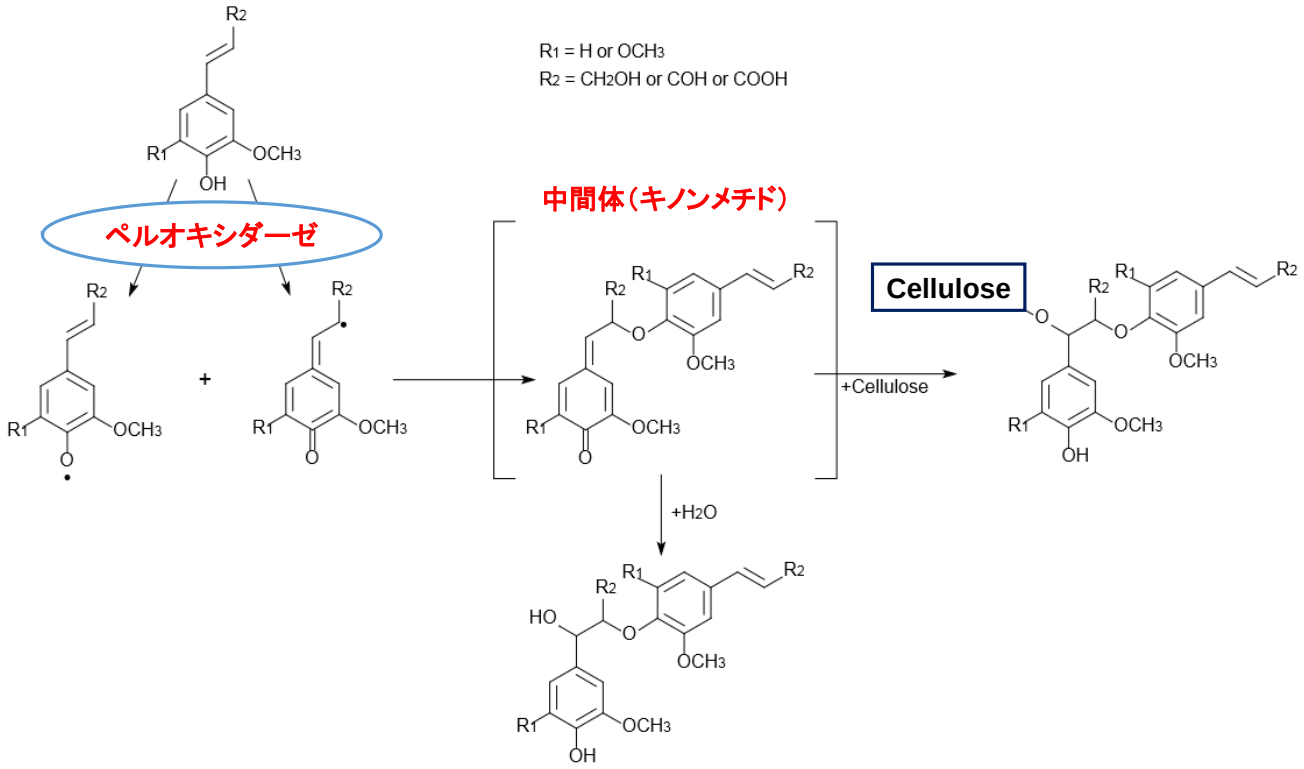



図３　ペルオキシダーゼ触媒によるセルロースとフェノール類の予測反応機構

## ４　結　　論

兵庫県県有地から、化学修飾グルコース炭素源として生育可能な（エステル結合を加水分解できる）細菌を単離することができた。しかし、これら細菌から得られた粗酵素および市販の各種リパーゼはセルロースのエステル化反応を触媒しなかった。酵素およびセルロースともに反応媒体に溶解（あるいは膨潤）しないため反応が進行しなかったと考えている。

ペルオキシダーゼはセルロースとフェノール類との反応を触媒することができた。本反応は水媒体中で進行するため、本研究目的に最適と考えられる。今後は、より反応が進行する（高い置換度のセルロースを得ることができる）条件を確立する予定である。

（問合せ先　平瀬龍二）

〔経常研究A〕

# 13　光機能性有機色素会合体薄膜の開発に関する研究

石原マリ

## 1　目　　的

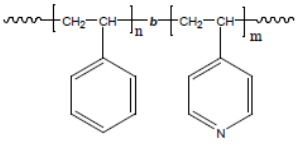
有機色素分子の配列が制御されてブロック状に積み重なった集合構造をとる“有機色素 J 会合体”は、優れた色選択性を示し、有望な光学材料の一つとして、色補正や不要な波長の光の遮断に用いるディスプレイ用の光学フィルターなどとして検討されている。最近、有機 EL テレビなどの高精細ディスプレイが製品化され、今後も精細度の向上が求められることから、従来以上に高い色選択性を示す有機色素 J 会合体薄膜の開発は重要と考えられる。

本研究では、高精細ディスプレイ用光学フィルターへの応用を目指して、従来よりも高い色選択性を示す有機色素 J 会合体薄膜の作製を目的とした。メロシアニン色素（NK2684）およびこれとの相互作用が期待できる高分子ブロック共重合体（PS-P4VP）を複合化し、高配向な高分子薄膜形成方法として、最近、報告された浮遊薄膜転写法 [1]を用いて高分子ブロック共重合体 - 有機色素複合（PS-P4VP/NK2684）薄膜を作製して、この薄膜における NK2684 J 会合体形成を試みた。

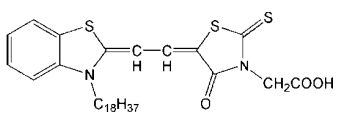
## 2　実験方法

### 2.2　浮遊薄膜転写法による PS-P4VP/NK2684 薄膜の作製

PS-P4VP および NK2684 それぞれのクロロホルム溶液を種々の割合で混合した溶液 0.5 $cm^3$ を 50℃に保った KCl 水溶液（1 mol/L）10 $cm^3$ およびエタノール 4 $cm^3$ の混合液面に流し込んだ後、液面に形成された PS-P4VP/NK2684 薄膜を石英基板上に写し取り、空気中、30℃で乾燥させて試料とした。



PS-P4VP



NK2684

### 2.2　NK2684 J 会合体の色選択性評価

PS-P4VP/NK2684 薄膜における NK2684 の集合状態、NK2684 J 会合体形成の有無ならびに NK2684 J 会合体の色選択性を紫外・可視吸収（UV-Vis）スペクトルにより評価した。

## 3　結果と考察

PS-P4VP/NK2684 薄膜（Film A）および NK2684 溶液の UV-Vis スペクトルを図 1 に示す。NK2684 溶液において認められた 526 nm 付近の吸収バンドは、NK2684 分子間相互作用のない NK2684 単量体に基づくと考えられる。一方、Film A においては、624 nm 付近に J 会合体に基づく吸収バンドが観測され、NK2684 J 会合体の形成が明らかとなった。また、この吸収バンドの半値幅は約 36 nm であり作製した薄膜中で最も狭く、色選択性は最も良好であった。しかしながら、これまでに報告されているシアニン色素やメロシアニン色素の J 会合体と同程度の半値幅であり、従来以上の色選択性には至らなかった。

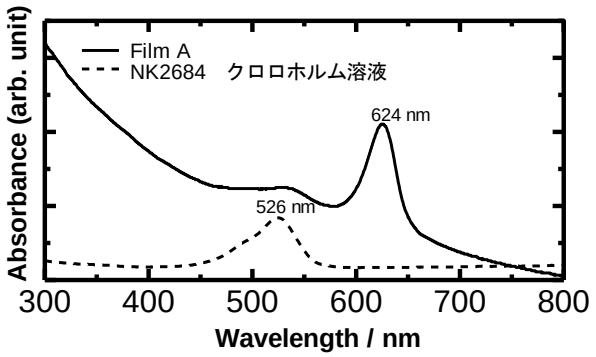



図 1　PS-P4VP/NK2684 薄膜（Film A）および NK2684 クロロホルム溶液（$2.0\times10^{-5}$ mol/L）の UV-Vis スペクトル

## 4　結　　論

高分子ブロック共重合体および浮遊薄膜転写法を用いる新しい手法によりメロシアニン色素 NK2684 の J 会合体薄膜を作製できることを明らかにした。

## 参 考 文 献

1) R.K. Pandey, W. Takashima, S. Nagamatsu, A. Dauendorffer, K. Kaneto, and R. Prakash, J. Appl. Phys., 114(2), 054309(2013).

（問合せ先　石原マリ）

〔経常研究A〕

# 14　セルロースナノファイバーの化学修飾に関する研究

平瀬龍二

## 1　目　　的

我々は、セルロースナノファイバー（CNF）を補強剤とした機能性ゴム材料の開発を行っており、CNF の補強効果を高めるための化学修飾について研究している。CNF の化学修飾は有機溶媒中でのエステル化反応が良く行われているが、濃度が上げられないため反応に大量の有機溶媒を必要とする、反応後の洗浄が困難であるなどの問題があり、我々はパルプの状態で化学修飾を行い、その後解繊して化学修飾 CNF を得る方法によりこれらの問題を解決しようとした。さらに、地球環境および作業者への影響を考慮すると有機溶媒の使用は極力低減することが望まれる。本研究では、オクテニルコハク酸無水物を反応剤として用い、先述の課題を解決できる化学修飾手法の検討および得られた化学修飾 CNF における天然ゴムの補強効果の調査を実施した。

## 2　実験方法

テトラヒドロフラン（THF）による洗浄（リンス）で水分を除去したパルプ（NBKP、日本製紙㈱製）に所定量のオクテニルコハク酸無水物およびピリジンを添加し、90 ℃、24 hr 反応を行った。反応後のパルプを THF および水で洗浄し、石臼式摩砕機（増幸産業㈱）により CNF とした。天然ゴム（NR）ラテックスと作製した化学修飾 CNF 水分散体（乾燥重量で 1 phr）を自転・公転ミキサーにて混合後、乾燥して NR－CNF マスターバッチを得た。これにオープンロールにより加硫系配合剤を混ぜ込みコンパウンドを作製し、加熱プレス成形することにより、加硫ゴムシートを作製した。得られた加硫ゴムシートの引張試験を実施し応力－ひずみ曲線を求めた。

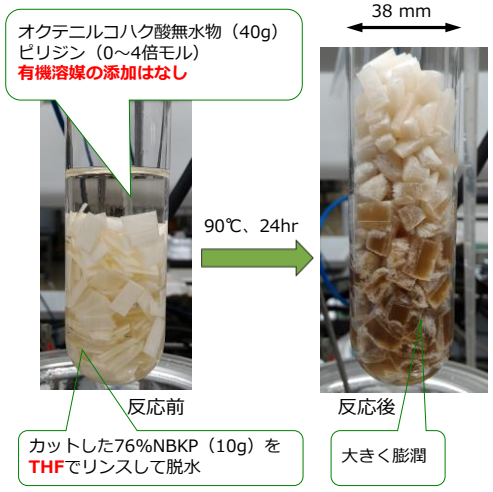



図１　パルプの化学修飾の様子

## 3　結果と考察

オクテニルコハク酸無水物は常温で液体であるため、有機溶媒を添加することなくパルプの化学修飾を達成することができた（図１）。化学修飾パルプをナノファイバー化した試料（化学修飾 CNF）の赤外吸収スペクトル（スペクトルは割愛）から、触媒として添加したピリジン量の増加に伴い置換基の導入が増大すると判明した。作製した化学修飾 CNF （ピリジンを２倍モル用いて反応したもの）で補強した天然ゴムシートの応力－ひずみ曲線を図２の実線曲線に示す。市販品である BiNFi-s CNF（二点鎖線曲線）と比較して高い物性を示しており、化学修飾による補強効果の増大が確認できた。図２の破線曲線は、化学修飾パルプをナノファイバー化する際にシスタミン（ジスルフィド結合を有するアミン）を添加して作製した CNF で補強した天然ゴムのものである。僅かであるが、シスタミンを添加していないものより物性が向上していた。オクテニルコハク酸無水物により化学修飾されたセルロースはカルボン酸を有しており、これとアミンとイオン複合体形成により、新たな置換基が導入されたと考えることができる。CNF に導入されたジスルフィド結合がゴム分子と結合を形成したために物性が向上したと考えている。

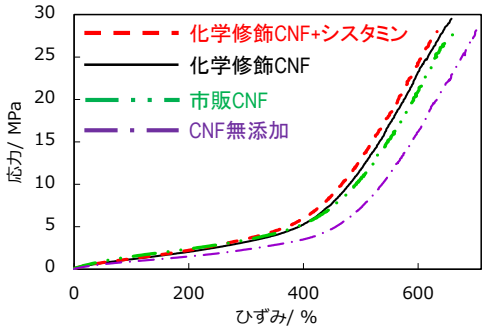



図２　CNF 補強天然ゴムの応力-ひずみ曲線

（問合せ先　平瀬龍二）

〔経常研究A〕

# 15　プラスチック表面の質感制御に関する研究－摩擦特性と触感の評価－

佐伯光哉

## 1　目　　的

プラスチック成形品表面の質感表現は、包装資材、情報機器の筐体、自動車インテリアなどに高級感、異素材感を表現する目的で注目されている技術である。そのうち簡単な方法として、表面に凹凸パターンを付与する技術は「シボ」加工として早くから実施されている。しかし、ミクロンオーダーの凹凸を付与して触感との関連性を明らかにした研究報告は少ない。

昨年度は、質感表現のために、プラスチック表面にミクロンオーダーの凹凸を付与する技術について、金型転写による成形技術について検証した。その結果、プラスチック表面に表面粗さ Ra を Ra=0.25～4.0 まで段階的に付与することが可能であること、粗さの変化に伴う、表面状態、摩擦特性、表面反射特性（光沢）への影響について確認した[1)]。

本報告では、ポリプロピレン製の板状試料の表面粗さ Ra を表１に示した 7 段階に設定して作製し、摩擦特性と触感との関連性について検討したので報告する。

## 2 結果と考察

PP 試料の摩擦特性を評価した結果を図１に示した。この図は、触覚摩擦子（指紋パーンのあるゴム製摩擦子）を用いて測定した摩擦力と垂直荷重を変化させたときの影響を#1～#7 の試料ごとに調べたものである。図１は代表的な試料#1、#2、#4、#6 の結果を示した。

図１からは、動摩擦力 Fk は、垂直荷重の増加により大きくなった。特に#1 が他の試料に対して大きな値になっているのは、ステックアンドスリップ現象に影響していると考えられた。

表２は、主観評価の結果を示したものである。表２では一番大きな回答率であった用語について回答率に応じて”◎”、”○”、”△”の３段階で示した。試料#1 のべたつき感は、摩擦特性でも他の試料との差が明らかであり物性と似た傾向を示していた。

表１　試料の種類

| 試料名 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #6 | #7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ra(μm) | 0.04 | 0.19 | 0.45 | 0.69 | 0.9 | 1.4 | 2.1 |

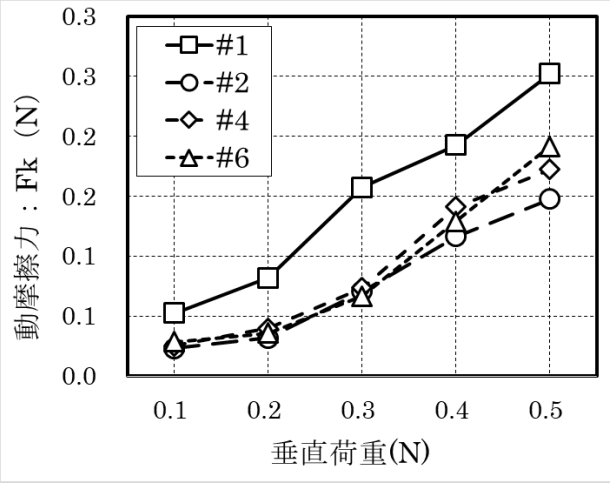



図１　垂直荷重と動摩擦力との関係

但し、試料#2~#7 において摩擦力の差はほとんど無いのに対して、試料#2、#3、#4 は、「さらさら」感の回答が多く、試料#6、#7 は、「ざらざら感」の回答が多い結果となった。今回の実験の結果から「ざらざら」と「さらさら」の感覚の違いを摩擦特性（摩擦力、摩擦力の標準偏差）から見つけることはできなかった。

表２　主観評価の結果

| 試　料 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | #6 | #7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| べたべた | △ | | | | | | |
| さらさら | | ◎ | ◎ | ◎ | △ | | |
| ざらざら | | | | | | ◎ | ◎ |

◎ 90%以上の回答　　○　80%以上　　△ 60%以上

## 参 考 文 献

1) 佐伯光哉:プラスチック表面の微細凹凸付与と質感表現−金型を用いたエンボス加工と表面特性の評価−, 第 12 回日本感性工学会春季大会論文集, 1E-20, 2017.

（問合せ先　佐伯光哉）

〔経常研究A〕

# 16　有機系潜熱蓄熱材に関する研究

阿知良浩人

## 1　目　　的

自動車や工場の排熱を有効に利用するために、物質の状態変化によって発生する熱（潜熱）を貯める材料（潜熱蓄熱材）[1, 2]が注目されている。その中でも、過冷却状態を示す蓄熱材は室温に達しても潜熱を保持し、必要な時に潜熱を取り出すことができる。過冷却状態を示す分子は低分子から高分子まで幅広く存在するものの、分子構造の観点での解明については未だ明確になっていない。分子構造と冷結晶化の関係が明らかになれば潜熱蓄熱材の分子設計の指針につながる。本研究では低分子に着目し、分子構造と結晶化の関係について熱分析で評価した。

## 2　実験方法

本研究で合成した化合物の一部を図１に示す。先行研究で置換基の位置の違いにより熱物性が異なると報告されている [1]。その知見を参考にし、本研究では図 1 に示す化合物とその類縁体を合成した。化合物の同定は FT－IR によって行い、文献値 [3]と比較で目的の構造であると確認した。熱物性は熱重量-示差熱分析（TG－DTA）で熱分解を確認してから示差走査熱量計（DSC）を 5 °Cmin$^{-1}$ の昇温・降温速度で測定した。

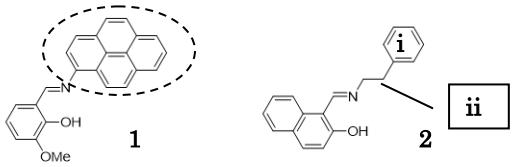



図１　合成した化合物 **1**, **2** の構造

## 3　結果と考察

### 3.1　化合物の同定

既報 [3]に従い、化合物の合成を行った。化合物 **1** はオレンジ色の結晶性粉末として、化合物 **2** は黄色の結晶性粉末として得られた。図２に化合部 1 と 2 の FT－IR スペクトルを示す。化合物 1 と原料の *o*-vanillin（図２a の下の化合物）を比較すると、スペクトルプロファイルが完全に異なっていた。特に、*o*-vanillin の 1630cm$^{-1}$ 付近にあるカルボニル基（C=O）のピークが消失し、化合物 **1** では 1600cm$^{-1}$ 付近にイミン基（-C=N-）由来のピークが新たに検出された。化合物 **2** と原料の 2-hydroxy-1-naphthaldehyde で比較したところ、図２a と同様、幅の広いカルボニル基のピークが消失し、イミン基のピークが新たに検出された（図２b）。これらの結果から、合成で得られた結晶性粉末は目的の化合物であると評価した。

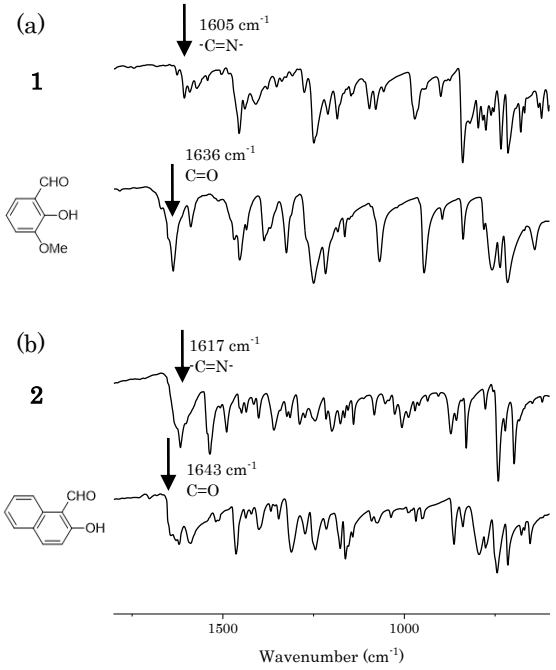



図２　FT－IR スペクトル
(a)化合物 **1** と *o*-vanillin
(b)化合物 **2** と 2-hydroxy-1-naphthaldehyde

### 3.2　芳香族環の違いによる結晶化の影響

図３に化合物 **1** の DSC 曲線を示す。160 °C 付近に 2 つの吸熱ピーク A, B が観測された。A は結晶相から結晶相への転移で、B は結晶の融解であることを示唆する。この溶融物を 25 °C まで冷却すると発熱ピークは観測されなかったが、再び加熱すると 120 °C 付近で発熱ピーク C が観測された。C が検出するまでの熱履歴を調べるために熱処理前後の試料の X 線回折（XRD）を測定したところ、結晶由来の鋭いピークが検出されたことから、溶融物が過冷却状態を経て 120 °C 付近で冷結晶化を示すこと

を確認した。C が検出された後は 2 つの吸熱ピーク D, E が現れ、これらは吸熱ピーク A, B と対応していた。化合物 1 の上部にある 4 つの縮合した芳香族環（図 1 の点線）に着目し、その芳香族環の数を減らした化合物の DSC も測定した。芳香族環が 1 つおよび 2 つの時の化合物は融解後ガラスのまま安定になり、3 つの時の化合物は融解と結晶化の繰り返しを示した。これらの比較から、熱物性の違いは芳香族環に起因すると考えられる。

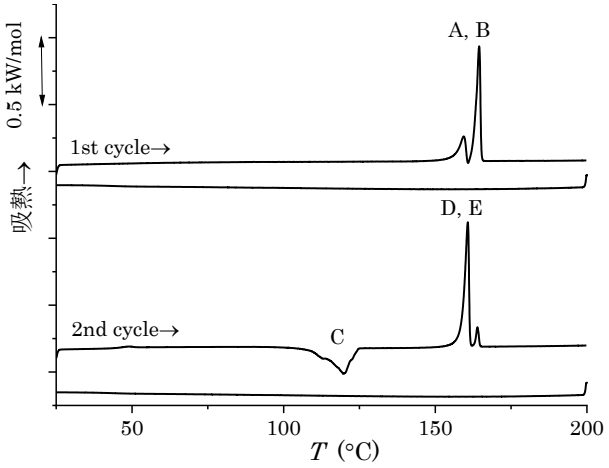



図３　化合物 **1** の DSC 曲線

### ３.３　置換基およびメチレン基の長さの違いによる結晶化の影響

図４に化合物 **2** の DSC 曲線を示す。この化合物は 100 °C 付近で融解した（吸熱ピーク A)。図 3 と同様、溶融物を冷却すると過冷却状態になり、50 °C 付近で冷結晶化を示した（発熱ピーク B)。冷結晶化後、100 °C 付近に吸熱ピーク A に対応するピーク C が検出された。末端の芳香族環（図 1 の **i**）を別の置換基｛本研究ではメチル基（-$CH_3$)、ヒドロキシ基（-OH)、アリル基（-C(=$CH_2$)$CH_3$)｝に変えた。すると、図４のような冷結晶化を示さなかった。また、芳香族環の末端にメチル基や塩素原子（Cl）を導入しても図３と同じ DSC 曲線を示した。これらの結果から、冷結晶化と分子構造の末端の芳香族環が何らかの関係があると考えた。末端の芳香族環を固定し、メチレン基（図１の折れ線構造 **ii**、）の長さを短くした時の違いについて比較を行った。しかし、メチレン基の長さを変えても冷結晶化が生じた。これらの比較から、冷結晶化には、分子構造末端の芳香族環およびメチレン基の長さが影響していると考えられた。

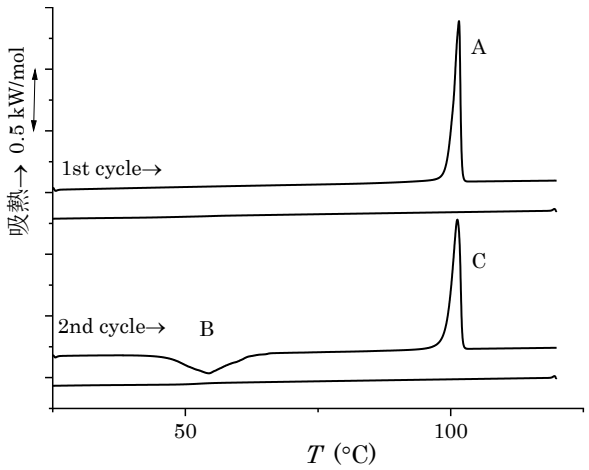



図４　化合物 **2** の DSC

## ４　結　　論

本研究で得られた化合物に関しては、芳香族環およびメチレン基の長さが冷結晶化に関与していることがわかった。今後は DSC の結果を基にして、計算化学的手法・X 線回折および偏光顕微鏡を用いて分子構造の観点で検討する予定である。

## 参 考 文 献

1) K. Iwase, Y. Toyama, I. Yoshikawa, Y. Yamamura, K. Saito, H. Houjou, Bull. Chem. Soc. Jpn., 91, in press (2018).
2) H. Achira, Y. Yoshikawa, H. Houjou, Chem. Lett. 45, 1415-1417 (2016).
3) D. A. Safin, M. Bolte, Y. Garcia, CrystEngComm, 16, 8786-8793 (2014).

（問合せ先　阿知良浩人）

〔技術改善研究事業〕

# 17　亜鉛めっき代替プロセスの開発に関する研究

園田　司，山口　篤，青木俊憲

## 1　目　　的

亜鉛めっき皮膜は、安価で防食性に優れることから、家電製品、自動車、機械部品などの鉄鋼材料の耐食性を改善するために最も広く使用されている。しかし、腐食環境が厳しく耐食性が要求される製品では、亜鉛めっき上に３価クロムを含む化成処理が施されているため、廃棄された自動車・家電製品からクロムが溶出し、環境汚染を引き起こす懸念がある。さらに、亜鉛の排水規制が厳しくなっているため、亜鉛めっきに代わるめっきプロセスの開発が不可避となっている。すなわち、近年、亜鉛の排水規制が厳しくなったため、亜鉛濃度の低減または亜鉛代替めっきプロセスに移行する必要がある。

これまで、ニッケルアレルギー対策用めっきプロセスとして、スズ－鉄合金めっき [1] を提案している。一方、亜鉛めっき代替プロセスとしては、スズ－鉄－亜鉛３元合金めっき [2] を提案している。本研究では、低亜鉛濃度の弱酸性浴からスズ－鉄－亜鉛３元合金めっき皮膜を電析させ、皮膜の表面形態、結晶構造、水素脆性、硬さ、耐食性、はんだ付け性などを調べた。

さらに、２価の鉄イオンを含むめっき浴から電析したスズ－鉄－亜鉛３元合金めっきでは、低電流密度領域において皮膜中の鉄含有量が低下したが、３価の鉄イオンを含む浴を作製することにより、鉄含有量の低下が改善された。そこで、３価の鉄イオンを含む浴から電析させた皮膜特性も検討した。

## 2　実験方法

### 2.1　浴組成

表１に２価の鉄イオンを含むめっき浴組成、表２に３価の鉄イオンを含むめっき浴組成および作業条件を示す。スズの錯化剤としてグルコン酸を使用し、添加剤として p-メトキシベンズアルデヒド、ポリエチレングリコールを添加した。平波またはパルスにより銅板または鉄板上に、スズ－鉄－亜鉛３元合金めっき皮膜を電析させた。

### 2.2　アノード分極測定

スズ－鉄－亜鉛３元合金皮膜(約 10 μm)を電析させた銅板を 0.4 mol/dm$^3$ 塩化カリウム水溶液中に浸漬した後、参照極として銀/塩化銀電極を使用し、自然電位から 500 mV まで 1 mV/s で走査させた。

### 2.3　水素脆性

548HV に調質した炭素工具鋼（SK85，4 × 70 × 0.5mm)の試験片に約 10 μm のめっきを行った後、低歪速度３点曲げ試験 [3] により、クロスヘッド速度 0.01 mm/s で素材の破断たわみ($Z_0$)とめっき後の試料の破断たわみ($Z_1$)を測定し、水素脆化度(%)[$100 \times (1 - Z_1/Z_0)$ ]を求めた。

### 2.4　押込み硬さ

超微小押込み硬さ試験機（㈱エリオニクス、ENT-1100a）を用い、最大押込み荷重 10 mN でめっき皮膜の押込み硬さを測定した。

### 2.5　耐食性

JIS Z 2371 の中性塩水噴霧試験法により、5%塩化ナトリウム水溶液を噴霧して耐食性を評価した。

### 2.6　はんだ付け性

はんだには鉛フリーはんだ（Sn-3Ag-0.5Cu）を用い、メニスコグラフ法により、槽温度 250 ℃、浸漬深さ 2 mm、浸漬速度 5 mm/s で測定した。

表１　めっき浴組成（２価鉄）および作業条件

| | |
|---|---|
| $SnSO_4$ | 0.05moL/dm$^3$ |
| $FeSO_4$ | 0.025moL/dm$^3$ |
| $ZnSO_4$ | 0.01moL/dm$^3$ |
| $NH_2CONH_2$ | 3moL/dm$^3$ |
| $HOCH_2(CHOH)_4COOK$ | 0.7moL/dm$^3$ |
| $NH_4Cl$ | 0.075moL/dm$^3$ |
| $H(OCH_2CH_2)_nOH$ | 1.0g/dm$^3$ |
| pH | as-prepared |
| Temperature | 45℃ |
| Current density | 1-3A/dm$^2$ |

表２　めっき浴組成（３価鉄）および作業条件

| | |
|---|---|
| $SnSO_4$ | 0.05moL/dm$^3$ |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 0.015moL/dm$^3$ |
| $ZnSO_4$ | 0.015moL/dm$^3$ |
| $NH_2CONH_2$ | 2moL/dm$^3$ |
| $HOCH_2(CHOH)_4COOK$ | 0.5moL/dm$^3$ |
| $H(OCH_2CH_2)_nOH$ | 1.0g/dm$^3$ |
| p-Metoxybenzaldehyde | $3.7\times10^{-4}$moL/dm$^3$ |
| pH | 4.7 |
| Temperature | 45℃ |
| Current density | 0.5-5A/dm$^2$ |

３　結果および考察

以下の実験においては、３.１～３.３は２価の鉄イオンを含むめっき浴、３.４～３.１０は３価の鉄イオンを含むめっき浴を使用した。

３.１　スズ－鉄－亜鉛３元合金めっき浴における皮膜組成に及ぼす電流密度の影響

図１に、皮膜中の鉄および亜鉛含有量に及ぼす電流密度の影響を示す。0.5 A/dm² で鉄有含量が低下したが、1～3 A/dm² で皮膜組成は大きく変化せず、光沢めっきが得られた。電流効率は 79 %から 42 %まで低下した。

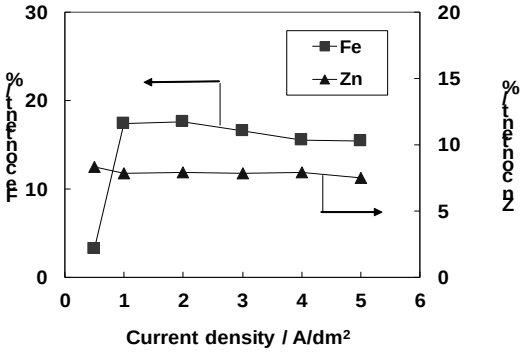



図１　合金皮膜組成に及ぼす電流密度の影響（２価鉄）

３.２　アノード分極曲線

図２に、アノード分極曲線の測定結果を示す。鉄含有量 24 %、亜鉛含有量 7 %の皮膜は鉄よりも卑な自然電位を示したが、鉄 16 %、亜鉛 7 %および鉄 10 %、亜鉛 7%の皮膜は鉄より卑な自然電位を示すことから、鉄含有量 16 %以下では犠牲防食特性が示唆される。

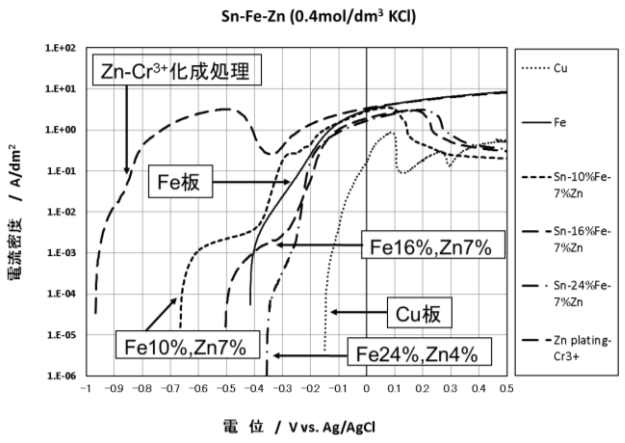



図２　アノード分極曲線に及ぼす皮膜組成の影響（２価鉄）

３.３　水素脆性

図３に、低歪速度３点曲げ試験の結果を示す。表１のめっき浴から電析させた皮膜は、平波(D=1)の場合、水素脆化度 60～65 %であるが、デューティー比 0.1 でパルスめっきを行った場合、水素脆化度 39～42 %となり、亜鉛めっきの 84 % [3] と比較して大きく改善された。この理由としてパルスめっき法により電析させたスズ－鉄－亜鉛３元合金めっき皮膜では、皮膜中の水素吸蔵量の低減が考えられる。

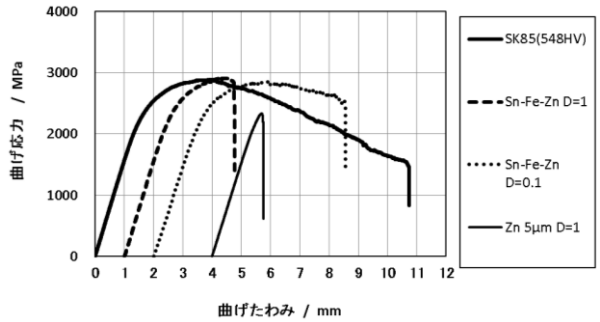



図３　３点曲げ試験結果

３.４　スズ－鉄－亜鉛３元合金めっき浴における皮膜組成に及ぼす電流密度の影響

図４に、皮膜組成に及ぼす電流密度の影響を示す。２価の鉄イオンを含む浴では、0.5 A/dm² で鉄有含量が大きく低下したが、３価の鉄イオンを含む浴では、0.5 A/dm² での鉄含有量の低下はなく 0.5～5 A/dm² で光沢めっきが得られた。

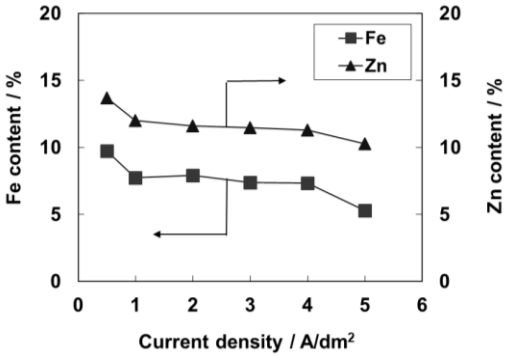



図４　合金皮膜組成に及ぼす電流密度の影響（３価鉄）

３.５　アノード分極曲線

図５に、アノード分極曲線の測定結果を示す。鉄含有量 10 %、亜鉛含有量 6 %の皮膜は鉄よりも卑な自然電位を示したが、鉄 13 %、亜鉛 7 %の皮膜は鉄に近い自然電位を示したことから、鉄含有量 10 %以下の皮膜において犠牲防食特性が示唆される。

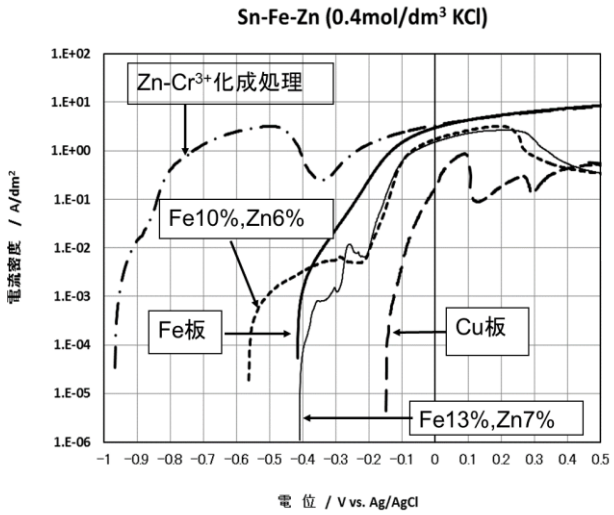



図５　アノード分極曲線に及ぼす
皮膜組成の影響（３価鉄）

３.６　押込み硬さ

図６に、押込み硬さ試験の結果を示す。皮膜中の鉄含有量が約８％までは約 2,000 MPa の硬さを示し、大きく変化しなかった。鉄含有量が約 10 ％を超えると急激に増大し、鉄含有量約 15%以上では 4,000～5,000 MPa の値を示した。これらの結果から、鉄含有量約 8 %以下の皮膜では、亜鉛めっき皮膜と同程度の押込み硬さ（約 2,000 MPa）を示すことが分かった。鉄含有量 8 %以上の皮膜では、金属間化合物相が形成して、硬さが増大したものと考えられる。

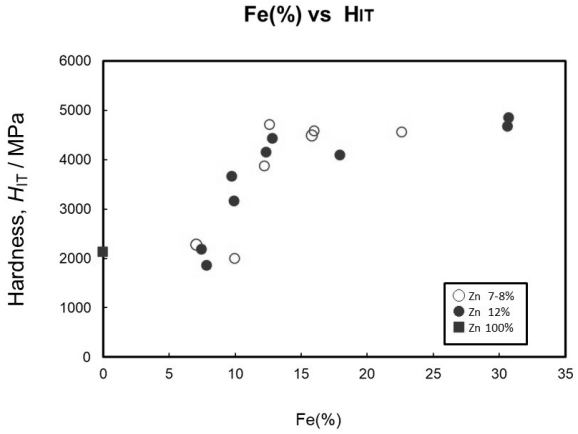



図６　押込み硬さ試験結果

３.７　表面観察

図７に、スズ－鉄－亜鉛３元合金めっき皮膜表面の拡大写真を示す。いずれの皮膜も平滑、ち密であり、光沢のある表面であった。

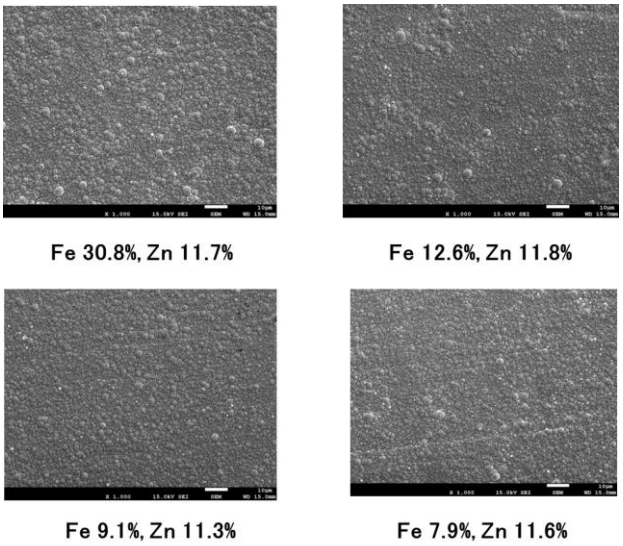
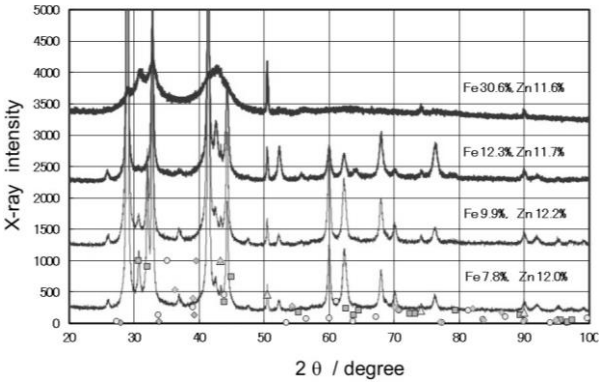



図７　スズ－鉄－亜鉛３元合金めっき皮膜の
表面形状（３価鉄）

３.８　X線回折結果

図８に、種々の組成のスズ－鉄－亜鉛３元合金めっき皮膜の X 線回折測定結果を示す。鉄含有量 12 %までの皮膜では、60° 付近に $FeSn_2$ に対応する回折線および 70° 付近に亜鉛に対応する回折線が現れたが、鉄含有量の増大に伴い回折線の強度は低下した。

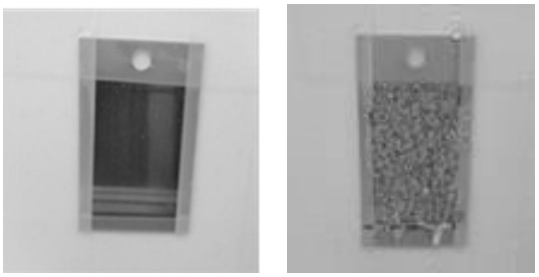
一方、鉄含有量 30 %の皮膜では、$FeSn_2$ および亜鉛に対応する回折線が現れなかったため、新しい合金相の形成が示唆される。




○：$FeSn_2$、■：Sn、△：Cu、◆：FeSn、◇：Zn

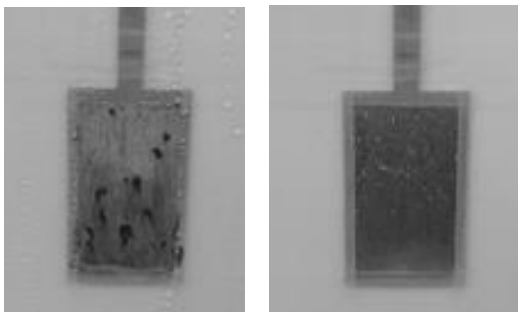
図８　X線回折測定結果

３．９　塩水噴霧試験結果



試験前　　24 時間後

(a) 亜鉛めっき



試験前　　24 時間後

(b) スズ－7%鉄―11%亜鉛３元合金めっき



試験前　　24 時間後

(c) スズ－10%鉄―11%亜鉛３元合金めっき

図９　塩水噴霧試験結果

図９に､亜鉛めっき皮膜およびスズ－鉄―亜鉛３元合金めっき皮膜の塩水噴霧試験結果を示す。亜鉛めっき皮膜では、塩水噴霧試験 24 時間後に、めっき皮膜全面に白錆が発生した。

一方、スズ－鉄―亜鉛３元合金めっき皮膜では、亜鉛めっき皮膜に比べて、局所的に変色が観察されたが、亜鉛めっき皮膜と比較して、白錆の発生が少ないことがわかった。

３．１１　水素脆性

図１０に、３点曲げ試験結果を示す。３元合金めっき皮膜は、鉄含有量の低下に伴い、水素脆化度が低下する傾向を示した。すなわち、亜鉛めっき皮膜よりも水素脆化度は低下した。

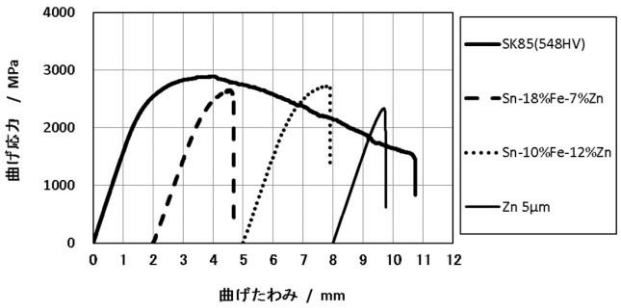



図１０　３点曲げ試験結果

３．１１　はんだ付け性試験結果

図１１に､はんだ付け性試験結果を示す。0.5 %ハロゲン添加ロジンフラックスを使用した場合、ゼロクロスタイムは 1.82 秒であった。

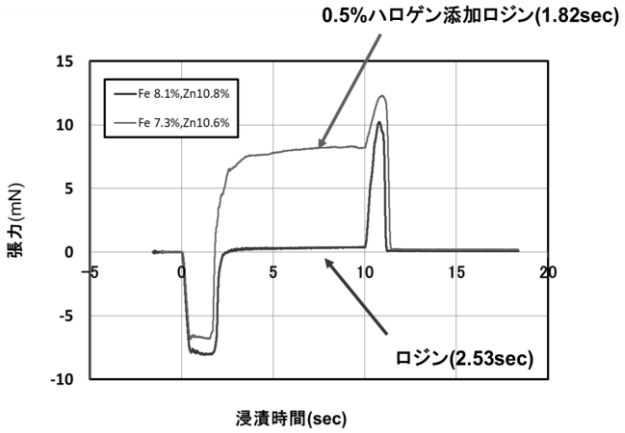



図１１　はんだ付け性試験結果

４　結　　論

２価および３価の鉄イオンを含むめっき浴から電析させたスズ－鉄－亜鉛３元合金めっき皮膜は、亜鉛めっき皮膜と同等の硬さを示し、塩水噴霧試験 24 時間後において、亜鉛めっき皮膜よりも白錆の発生が少ないことがわかった。

参 考 文 献


1) T.Sonoda, J. Surface Finish. Soc. Jpn., **68**, 249(2017).

2) T.Sonoda, J. Surface Finish. Soc. Jpn., **58**, 689(2007).

3) 山口 篤, 園田 司, 小川賢治, 山口武彦, 表面技術協会 128 回講演大会要旨集, p.29 (2013)



（問合せ先　園田　司）

〔経常研究A〕

# 18　メカニカルアロイングによる微粒子分散 Ti 基複合材料の作製

青木俊憲

## 1　目　　的

Ti は軽く高い比強度を有しており、さらに高い耐食性や低ヤング率、生体適合性など様々な特徴をもっているために、様々な分野で使用されており、今後も用途の拡大が期待されている。軽量・高強度用途として利用される Ti 材料のほとんどは，強度特性に優れる Ti 合金であり、微細粒子の分散による高強度 Ti はあまり実用化されていない。これまでの研究で、メカニカルアロイング（以下、MA）および酸化還元反応を利用して、Ti 中に微細な MgO が分散した Ti/MgO 複合材料の作製し、強度の向上が確認できた。そこで、本研究では、MgO と同様に、MA および酸化還元反応を利用し、酸化物の生成自由エネルギーが $TiO_2$ より低い $ZrO_2$、CaO、$Al_2O_3$ の微粒子を分散させた Ti 基複合材料の開発を目的とする。

## 2　実験方法

Ti、$TiO_2$ および酸化物を生成させる金属（Zr、Ca、Al）の粉末を、$TiO_2$ と金属がすべて酸化還元反応をした場合に、生成する酸化物が体積率 20 %となるように秤量した。秤量した粉末と SUJ2 製ボールを Ar 雰囲気で封入し、MA 処理を 40 h 行った。また、酸化還元反応を行うために、MA 処理した粉末を真空中で、800 ℃、1 h 熱処理した。得られた粉末の金属組織観察を走査型電子顕微鏡（SEM）で、結晶相の同定を X 線回折（XRD）で行った。

## 3　結果と考察

図 1 に Ti-$TiO_2$-Zr の MA 粉末の熱処理前後の SEM 観察結果と XRD の結果を示す。熱処理前は均一な組織をしていたが、熱処理を行うことにより、1 μm 程度の微細な生成物（図中 A 部）が確認できた。XRD の結果より、この生成物は $TiZrO_2$ であることが確認できた。

図 2 に Ti-$TiO_2$-Ca の MA 粉末の熱処理前後の SEM 観察結果と XRD の結果を示す。熱処理前は Ti 母相中に 1 μm 程度の $TiO_2$（図中 A 部）が見られたが、熱処理を行うことにより、$TiO_2$ がなくなり、微細な生成物（図中 B 部）が確認できた。XRD の結果より、この生成物は CaO であることが確認できた。

次に、Ti-$TiO_2$-Al の MA 粉末の熱処理前後の SEM 観察結果と XRD の結果を図 3 に示す。熱処理前は Ti と Al が不均一に混ざった組織の中に $TiO_2$ が見られたが、熱処理を行うことにより、$TiO_2$ がなくなり、凝集した生成物（図中 A 部）が確認できた。XRD の結果より、この生成物は $Al_2O_3$ や TiAl であると考えられる。

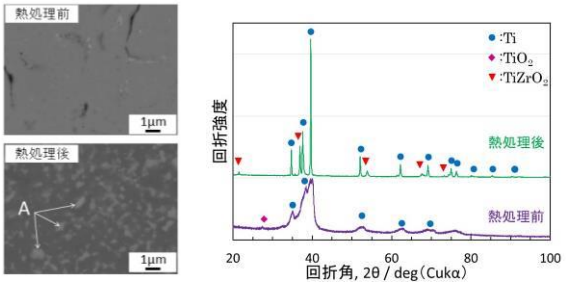



図 1　Ti-$TiO_2$-Zr の SEM 像と XRD の結果

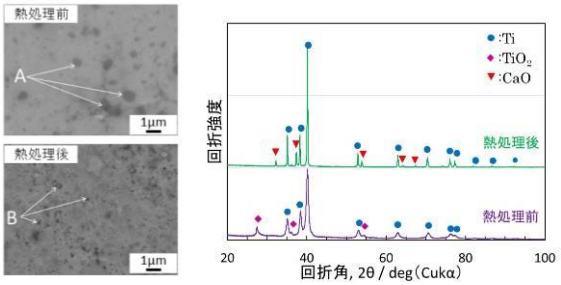



図 2　Ti-$TiO_2$-Ca の SEM 像と XRD の結果

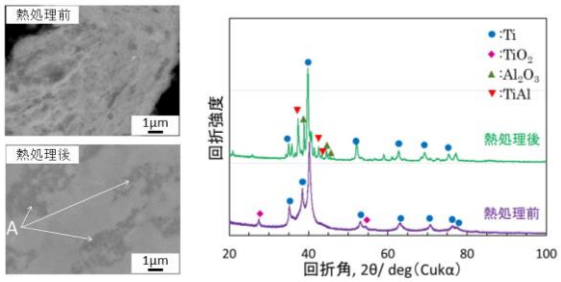



図 3　Ti-$TiO_2$-Al の SEM 像と XRD の結果

## 4　結　　論

Ti、$TiO_2$ および酸化物を生成させる金属（Zr、Ca、Al）の粉末に MA 処理と熱処理を行うことにより、Ti-$TiO_2$-Zr では $TiZrO_2$ が、Ti-$TiO_2$-Ca では CaO が、Ti-$TiO_2$-Al では $Ai_2O_3$ や TiAl などが生成したことが確認でき、これらの生成物を微細に分散させることにより強度の向上が期待できると考えられる。

（問合せ先　青木俊憲）

〔平成 29 年度産業技術研究開発(経済産業省)〕

# 19　次世代型産業用三次元造形システム技術開発

兼吉高宏

## 1　目　　的

本プロジェクトでは、砂型材料とその積層装置技術（砂型３Ｄプリンタ）の開発を行い、積層速度の 10 倍の高速化、併せて、高融点の金属への対応、積層造形した鋳型を傾斜構造化することにより局所的冷却制御を可能とするなど、新生産技術として確立するとともに低廉な価格で提供することを目指し、早期の実用化を目的としている。

また、将来的には、装置やプロセスの最適化を進めることにより生産性を更に向上できる可能性があり、従来技術の砂型製作法に匹敵する生産性・コストが実現できる３Ｄプリンタの開発を目指すプロジェクトである。

本プロジェクトにおいては、電気自動車用軽量化モーターケース、高効率ディーゼルエンジン用ブロック、省エネ・高速プロセス対応の射出成形金型など今後需要が高まる複雑構造部品を一体鋳造成形することを目標とし、

・高速３次元（３Ｄ）積層造形技術の開発
・耐熱積層鋳型による高融点金属鋳造技術の開発
・局所的冷却性能制御技術の開発

の項目により研究開発を行う。

その中で、当工業技術センターでは、【耐熱積層鋳型による高融点金属鋳造技術の開発】において、【耐熱積層鋳型に係わる評価技術開発】について研究開発を行うことを目的とする。

具体的には、耐熱鋳型材料及びそれによって積層造形した鋳型の諸特性を評価する方法を確立し、開発した技術により造形した鋳型の特性を従来の鋳型と比較して優劣の度合いを把握することにより、耐熱積層鋳型の改良すべき項目を明らかにするとともに改善目標の設定に資するデータを獲得･蓄積する。

## 2　実験方法

### 2.1　熱膨張率測定

耐熱積層鋳型に係わる材料の熱特性を評価するため、積層造形を行った砂型の熱膨張率測定を行った。

熱膨張率測定は、円柱状試料（φ5×20 mm）を積層造形し、高温型熱機械分析装置（TMA8310、RIGAKU）を用い、昇降温速度 10 K/min で室温から 1273K まで昇温し、荷重を 98～980mN で変化させながら試料の変位を調べた。

### 2.2　積層鋳型の三次元評価法

Ｘ線ＣＴは、試料を様々な方向からＸ線透過像を撮影し、再構成することで三次元Ｘ線透過像（ＣＴ像）を得る手法であり、試験片を回転テーブルに設置し、回転させながらＸ線透過像を撮影する。各方向から撮影したＸ線透過像を合成・再構成することによりＸ線ＣＴ像を得る。Ｘ線ＣＴ装置(Xradia400、ZEISS)により、広範囲領域でのＣＴ像により粒子の分布状態を、高分解能ＣＴ像により粒子間の結合状態について観察・三次元評価を行った。

## 3　結果と考察

### 3.1　熱膨張率測定による積層鋳型評価

図１に，積層造形した砂型の熱膨張率測定例を示す（大気中、荷重 9.8mN)。黒い線がムライト系人工砂、破線が珪砂で造形した砂型のデータである。珪砂と人工砂では，熱膨張率が異なるため、積層造形砂型においても膨張率が大きく異なる。珪砂の場合、主成分である $SiO_2$ の構造変化により膨張率が大きくなるため、珪砂の場合 1%以上の熱膨張が見られるが、人工砂の場合は 0.1%以内の変位であり、鋳造の際の鋳型の変形（膨張）は非常に少ないことがわかった。なお、図１の 970K 付近での破線グラフの急激な下降は、測定中に崩壊したものであり、熱膨張率測定により鋳型崩壊性を評価できる可能性がわかった。

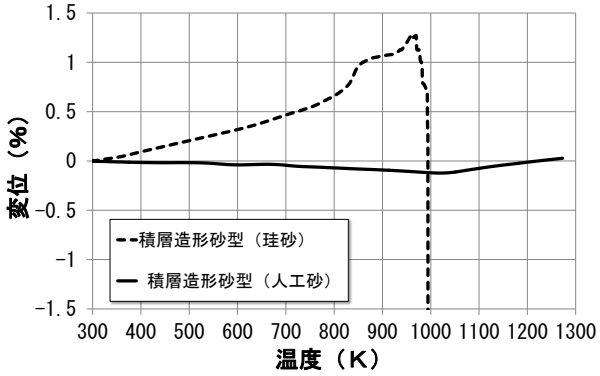



図１　積層造形した砂型の熱膨張率測定例

図２は，図１の珪砂および人工砂の積層造形砂型と既存の砂型として珪砂および低膨張砂の一種であるクロマイト砂を用いて手込め造形した既存砂型の熱膨張率の比較したものである。クロマイト砂は珪砂に比べて熱膨張は少なく急激な変化も少ないが、積層造形砂型（人工砂）はさらに膨張率が少なく熱変形が少ないことがわかる。

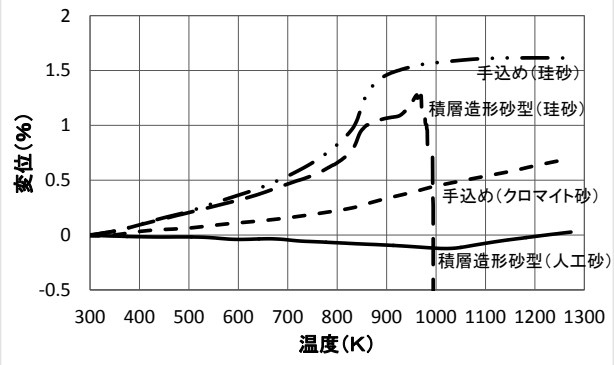



図２　積層造形砂型と既存砂型との比較

図３には，積層造形砂型（人工砂）を３ＤプリンタのＸＹＺ軸方向にサンプリングした試験片を用い、窒素雰囲気中で昇温速度（10，100K/min），付加荷重（98～980mN）を変化させて熱膨張率を測定した結果を示す。若干例外があるものの、概ね昇温速度が高くなるほど、全体的に膨張率がプラス側に変位し、また、荷重が高くなるほど膨張率がマイナス方向にシフトすることがわかる。

昇温速度による変化は，急激な温度変化による砂型の膨張を表しているが、その差は 0.1%程度と小さく、鋳造時の急激な温度上昇でも十分な形状精度が維持できると判断できた。

また、付加荷重による変化については、砂型の圧縮強度を反映していると言えるが、その変化も大きくて 0.3%であり、従来の手込め等の砂型と比べても十分な強度を有していることがわかった。

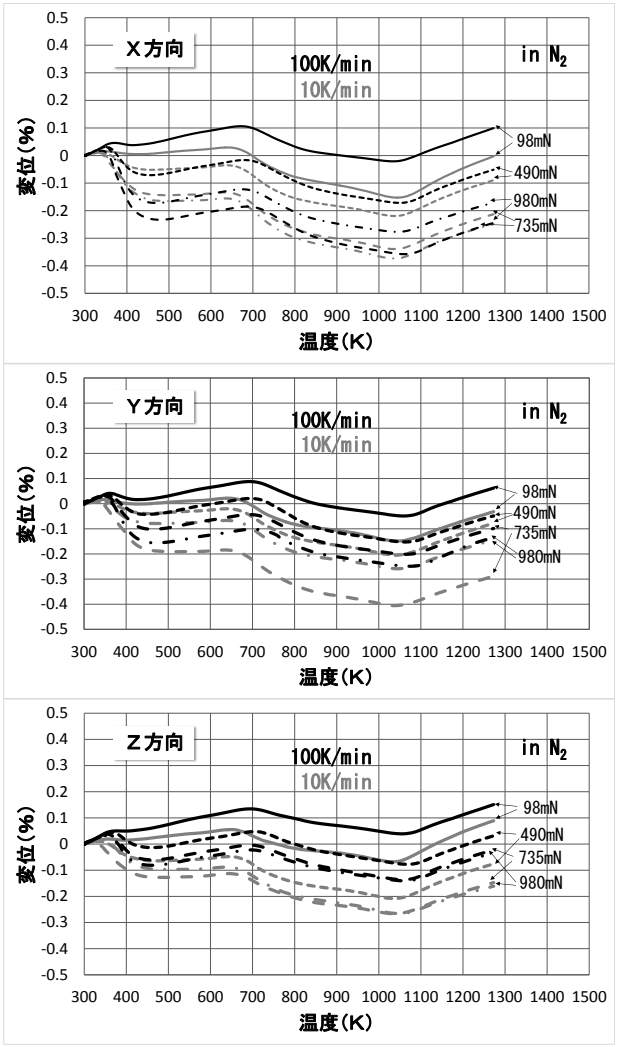



図３　積層造形砂型の熱膨張率測定結果

## ３.２　Ｘ線ＣＴスキャナによる積層鋳型評価

図４に積層造形した砂型（珪砂）の代表的なＸ線ＣＴスキャナ画像、図５に積層造形砂型（人工砂）のＸ線ＣＴスキャナ画像を示す。

珪砂に比べ、人工砂を用いた積層造形砂型では，砂粒子がきれいな球形を呈し、粒径も揃っていることがわかる。ＣＴ画像から求めた砂の充填度は珪砂の場合は 48.4%、人工砂の場合は

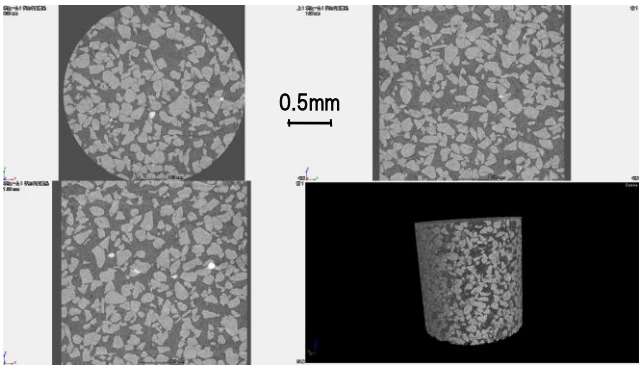



図４　積層造形砂型（珪砂）のＸ線ＣＴ画像

53.9%と高いことがわかった。

図６に積層造形砂型（人工砂）のＸ、Ｙ、Ｚ軸方向にサンプリングした試験片から測定したＸ線ＣＴ画像を示す。いずれの画像からもＸ、Ｙ、Ｚ軸、特に積層方向による異方性は認めら

れなかった。

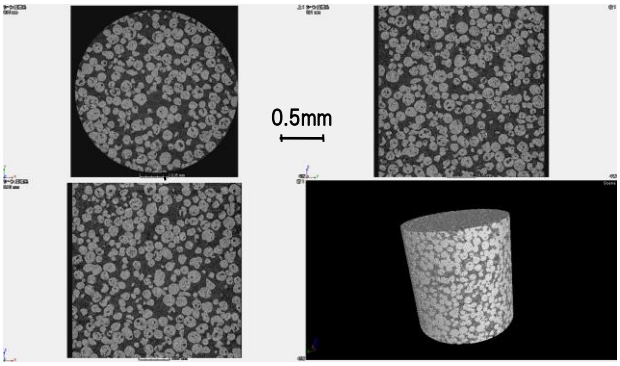
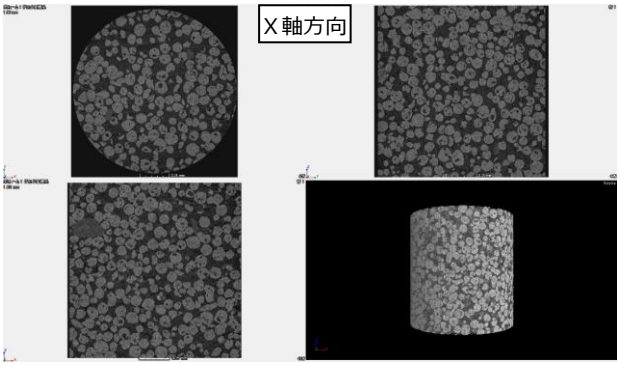
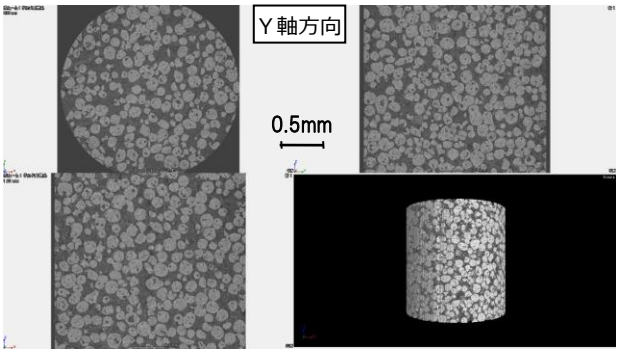



図５　積層造形砂型（人工砂）のＸ線ＣＴ画像



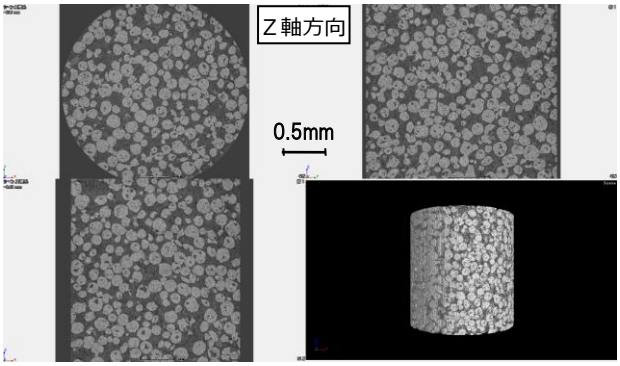




図６　積層造形砂型（人工砂）のＸ線ＣＴ画像

３.３　砂型３Ｄプリンタの導入

当工業技術センターでは、本プロジェクトで開発された砂型３Ｄプリンタを平成 29 年度に導入することができた（図７）。表１に基本仕様を示す。この砂型３Ｄプリンタは、公設試験研究機関では、秋田県に続き２台目となる。

県下中小企業をはじめ、様々な企業等での活用を促進し、素形材産業の底上げ・活性化に寄与できることを期待している。




図７　導入した砂型３Ｄプリンタ

表１　砂型３Ｄプリンタの基本仕様

| | |
|---|---|
| 装置名称 | 砂型積層 3D プリンタ<br>Sand Casting Meister SCM-10H |
| メーカー | シーメット(株) |
| 造形方式 | インクジェットヘッドによるバインダジェット方式 |
| 造形サイズ | W800×D400×H400mm |
| 積層ピッチ | 0.28mm |
| 適応材料 | ムライト砂<br>専用バイオマスフラン系バインダ |

（問合せ先　兼吉高宏）

〔経常研究A〕

# 20　最小二乗法による６自由度磁気浮上システムの力学パラメータ推定法

安東隆志

## １　目　　的

磁気浮上システムと数値モデルには誤差があり、磁気浮上システムと数値モデルの挙動変位は完全に一致するわけではない。そこで、この変位誤差から力学パラメータ誤差を推定することを目的とする。磁気浮上システムの力学パラメータ誤差を推定し、補正できれば、磁気浮上システムによる力計測精度を向上できる。この手法は磁気浮上システム以外の運動制御対象にも適用できる。

## ２　実験方法

力学パラメータ誤差推定に必要なデータは位置、速度、加速度である。しかし、計測できるのは変位センサーから取得される位置のみである。差分近似による速度と加速度はノイズの増幅と近似誤差があり、精度と信頼性に問題がある。そこで、図１に示すカルマンフィルターにより速度と加速度を推定する。

図１で明らかなようにカルマンフィルターには状態空間方程式を構成するためのシステム行列 **P** と **Q** が必要である。そこで、図２に示す最小二乗法によりシステム行列 **P** と **Q** を求め、カルマンフィルターを構成する。

磁気浮上システムを構成する変位センサーによる位置の計測値とカルマンフィルターによる計算値を比較すると、両者が一致することを確認した。変位計測値とカルマンフィルターにより得られた速度・加速度を用いて磁気浮上システムの力学パラメータ誤差を計算した。得られた力学パラメータ誤差を用いて磁気浮上システムの力学パラメータを更新する。

## ３　結果と考察

最小二乗法により６自由度磁気浮上システムのシステム行列を推定し、推定したシステム行列を用いてカルマンフィルターを構成した。変位計測値と、推定した磁気浮上ステージの速度と加速度を用いてパラメータ誤差を推定し、６自由度磁気浮上システムの力学パラメータを推定する手法を考案した。この手法を用いてリアルタイムでパラメータを推定し、表示するソフトウェアの実行画面を図３に示す。

**磁気浮上システムの状態空間方程式:**

$\mathbf{q}(k+1) = \mathbf{P}\hat{\mathbf{x}}_S(k) + \mathbf{Q}\mathbf{u}(k)$　　$\mathbf{x}_S = \begin{bmatrix} \text{変位} \\ \text{速度} \\ \text{加速度} \end{bmatrix}$

$\mathbf{x}_S$の未来予測値　　位置指令値　　現在値

磁気浮上システムの特性を表す。

**カルマンフィルター:**

$\hat{\mathbf{x}}_S(k) = \mathbf{q}(k) + \mathbf{G}_K\{\mathbf{y}(k) - \mathbf{C}\mathbf{q}(k)\}$　　現在の変位値

図１　カルマンフィルター

**1次式:**　$\mathbf{y} = \mathbf{A}\mathbf{x}$

**誤差二乗和(統計の分散):**

$$S(n) = \frac{1}{2}\sum_{k=0}^{n}\lambda^{n-k}\{\mathbf{y}(k) - \mathbf{A}(n)\mathbf{x}(k)\}^T\{\mathbf{y}(k) - \mathbf{A}(n)\mathbf{x}(k)\}$$

**極値条件:**　$\frac{\partial S(n)}{\partial \mathbf{A}} = \mathbf{O}$

**解:**　$\mathbf{A}(n) = \mathbf{A}(n-1) + \{\mathbf{y}(n) - \mathbf{A}(n-1)\mathbf{x}(n)\}\mathbf{K}(n)$

$\mathbf{A} = [\mathbf{P} \quad \mathbf{Q}]$　　$\mathbf{x}(n) = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_S(n) \\ \mathbf{u}(n) \end{bmatrix}$　　$\mathbf{y}(n) = \mathbf{x}_S(n+1)$

図２　最小二乗法によるシステム行列推定

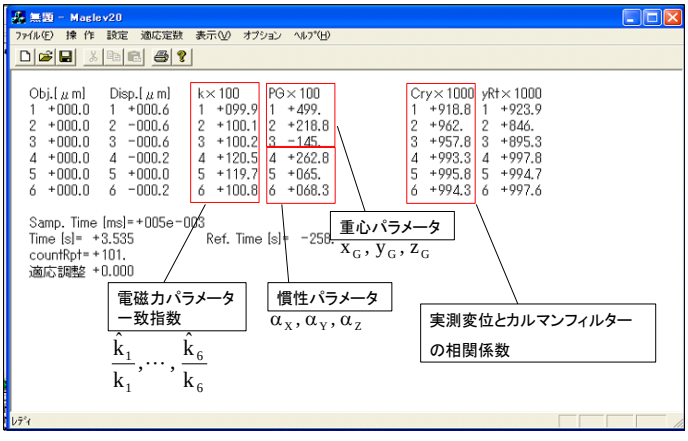



図３　リアルタイム力学パラメータ推定

（問合せ先　安東隆志）

〔経常研究A〕

# 21　低剛性電極を用いた難加工材料の放電加工

山口　篤

## 1　目　　的

筆者らは、金属球を細導線でつり下げた構造の低剛性電極（つり下げ電極）を用いた放電加工法を提案している [1]。本法は、加工反力によって電極球が揺れ動くことで安定した加工状態が得られ、曲がり穴などの特殊形状加工用電極として使用できる。

放電加工において、チタン合金は鉄鋼材料と比較して加工速度が遅く，大きな電極消耗を生じるなど，放電加工が比較的難しい材料である。このような性質上、一般的な剛性電極を使用しても加工が不安定になりやすい材料であるため、つり下げ電極を用いた際の加工は未知である。本研究では、つり下げ電極を用いたチタン合金に対する放電加工特性を解明するとともに、その加工現象を考察した。

## 2　実験方法

つり下げ電極は、Sϕ7.0 mm の銅タングステン合金球（30%Cu-70%W）を厚さ 0.03 mm、長さ 60 mm、幅 4 mm の銅箔で接合した構造とした。加工実験は NC 形彫り放電加工機（Sodick 製、AP1L）を使用した。表 1 に示す加工条件で、チタン合金（6Al-4V-Ti）の工作物に深さ 10 mm の直線穴加工を行い、加工速度と電極消耗率を調べた。つり下げ電極を用いた実験では、ピストンバイブレータによって工作物に振動を与えて、加工を安定させた [2]。丸棒電極の場合は、電極のジャンプ動作の有／無の影響を調べた。

表 1　放電加工条件

| | |
|---|---|
| 電極極性、無負荷電圧, $u_i$ / V | (+)、120 |
| 電流ピーク値, $i_e$ / A | 28 |
| サーボ基準電圧, $S_V$ /V | 80 |
| 放電時間, $t_e$ / μs | 100 |
| 放電休止時間, $t_o$ / μs | 100 - 900 |

## 3　結果と考察

図 1 に、放電休止時間（$t_o$）が加工速度と電極消耗率に与える影響を示す。丸棒電極は、ジャンプ動作の有無に関わらず、加工速度に際はなく、20 %以上の電極消耗を示した。つり下げ電極は、丸棒電極と比べて加工速度が約 5 倍、電極消耗率が約 1/10 であり、優位な加工特性を示すことが分かった。加工穴底の断面観察を行ったところ、丸棒電極を用いた場合は、穴底にチタン炭化物（図 2 A 部）が形成れたことにより、加工効率が低下したためと考える。

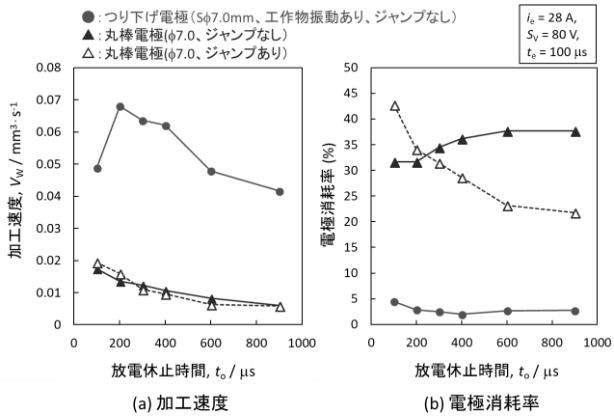



図 1　加工速度と電極消耗率

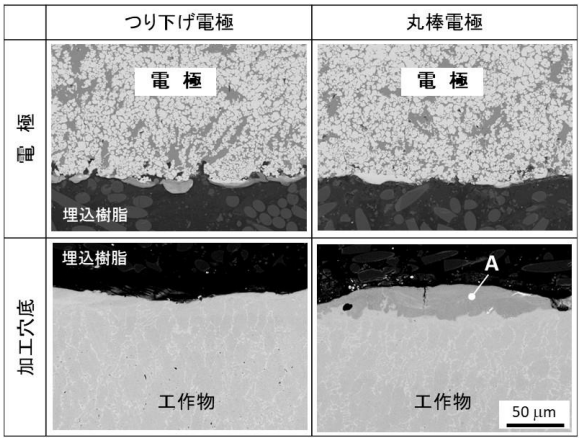



図 2　電極と加工穴底の断面写真

## 4　結　　論

つり下げ電極を用いてチタン合金の放電加工を行ったところ、丸棒電極よりも加工速度が速く、電極消耗が抑制されることを示した。

## 参 考 文 献

1) 山口篤，岡田晃ら：精密工学会誌，82-10 (2016)907-912.
2) 山口篤，岡田晃ら：電気加工学会全国大会講演論文集, (2016)1-4.

（問合せ先　山口　篤）

〔経常研究A〕

# 22　画像修復手法を応用した欠損領域の補間に関する研究

金谷典武

## 1　目　　的

現実環境の測定に基づく三次元モデルの生成は、広域屋外環境の三次元モデルを自動生成する手法として有力であるが、測定時に移動物体が存在した場合、移動物体によって隠蔽されたデータが欠落することになり、三次元モデル生成の際に妨げになる[1)]。本研究では、この問題を解決するために、移動物体の影響で生じた未計測領域を補間する技術の開発[2)]を行った。

## 2　修復の原理

本手法[2)]では、未計測領域を補間するために、各計測点を距離情報に変換し、距離画像を生成した後、移動物体上の点の集合を欠損領域として、距離画像を修復することにより未計測領域の補間を行う。具体的な方法としては、対称性と明度変化および局所性を考慮したエネルギー関数を定義し、そのエネルギーを最小化することによって補間を行っている。この方法は事例ベースによる補間手法に該当し、欠損領域を補間するために、その周囲に存在する画像の中から類似画像を選択し、位置・方向・明度補正等の処理を加えて最適な値を決定するものである。

## 3　実験結果

一般的なカラー画像に対して欠損領域を修復した例を図１に示す。図１(a)が原画像である。画像修復の例を示すために、原画像の中央部分を欠損領域として選択し、その欠損領域を補間する。図１(b)が欠損領域を含む画像であり、中央黒色部分が欠損領域である。その欠損領域に対して補間を行った結果が図１(c)である。図１の(b)と(c)を比較することにより、欠損領域のある画像に対して、本画像修復手法を適用することにより違和感のない画像に修復できていることが確認できる。

この技術を移動物体によって隠蔽されたデータの補間に応用する。各計測点を距離情報に変換し、距離画像を生成した結果を図２(a)に示す。移動物体上の点の集合は、中央上部、白色部分の中央に位置する黒色部分であり、これを欠損領域として補間する。ここで図２(a)の周囲に存在する黒色は距離データの存在しない領域である。欠損領域を補間した結果を図２(b)に示す。この結果から違和感のない画像に修復できていることが確認できる。

## 4　結　　論

屋外環境の三次元モデルを生成するために、欠落した点群データの周囲に存在する点群データの距離情報を利用することによって未計測領域（欠損領域）の補間実験を行った。その結果、点群データにおける欠損領域の自然な補間が可能であることがわかった。

## 参 考 文 献

1)　金谷典武, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 26, 40 (2017)
2)　金谷典武, 河合紀彦, 佐藤智和, 横矢直和, 画像の認識・理解シンポジウム, PS1-43, 1-4 (2017)

（問合せ先　金谷典武）



(a) 原画像



(b) 欠損領域を含む画像



(c) 画像修復の結果

図１　カラー画像に対する欠損領域の修復事例



(a) 距離画像



(b) 修復後

図２　距離画像の修復

〔経常研究A〕

# 23　ナイロン糸アクチュエータの耐久性に関する研究

福井　航

## 1　目　　的

ナイロン糸をコイル状に加工し、それを加熱することで収縮するアクチュエータが 2014 年に報告された [1]。本研究ではこのアクチュエータを CNMA（Coiled Nylon Mono-filament Actuator）と呼ぶ。これまでに CNMA の加熱方法としてニクロム線の電気抵抗熱とガラススリーブを利用し、ソフトアクチュエータの特性を失わない加熱装置を提案し、その加熱装置を使って負荷と変位量の関係を報告してきた [2]。

本研究では同一の実験系を用い、繰り返し加熱時や連続加熱時の変位精度について報告する。また、常用可能な温度域について明らかにする。

## 2　実験装置

これまでの研究と同様にφ0.87mm のナイロン糸を用いて CNMA を作製した。実験に用いた加熱制御装置は従来と同様の装置を用いた [2]。なお、ガラススリーブ内に熱電対を挿入し、内部の温度を計測した。

## 3　実験結果と考察

加熱（500 秒間）と室温による冷却（500 秒間）を合わせて 1 回とし、これを 500 回繰り返す繰り返し加熱実験を行った。加熱時に印加した電圧は 0V、5V、7.5V、8.75V、10V である。8.75V 以上のデータについては、明らかにブレが大きくなった。ぶれの小さかった 7.5V（113℃）以下の電圧で駆動した場合のヒステリシスカーブ（10 回分）を図 1 に示す。なお、11 回以降のデータは 10 回目までと同傾向であったため省略した。5V、7.5V ともに室温、最初の収縮の軌跡がそれ以降のカーブから外れていることから、最初 1 回は慣らし動作が必要であることが分かった。収縮カーブと伸長カーブに乖離があるが、これは加熱制御装置の内部温度（横軸）に対して CNMA 自体の温度が遅れて追従するためである。実験後の CNMA の外観を確認した結果、8.75V 以上で実験した CNMA は焦げ色が強く出ていた。以上の結果より 500 回以下の繰り返し加熱を行う場合、7.5V（113℃）以下で動作させると良いと分かった。

繰り返し加熱実験と同じ時間（139 時間）だけ加熱し続ける連続加熱実験も行った。繰り返し加熱実験と同様に、7.5V 以下であれば加熱し続けても精度よく動作し、収縮位置を維持し続けることができた。なお、8.75V 以上で加熱した場合は徐々に伸長していく様子が確認できた。以上の結果より繰り返し加熱と同様に、連続加熱でも 7.5V（113℃）以下で動作させると良いと分かった。

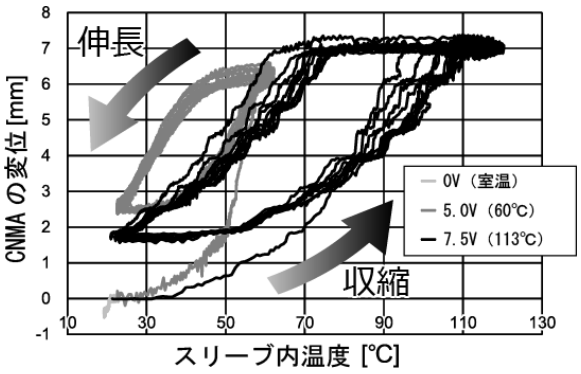



図 1　CNMA のヒステリシスカーブ

## 4　結　　論

本論文では抵抗熱を用いた加熱制御装置を用い、繰り返し加熱時や連続加熱時の変位について実験を行い、常用可能な温度域について明らかにした。今後は人間と共存できるアクチュエータを目指し、応答速度の改善を進める。

## 参 考 文 献

1. Carter S. Haines, Marcio D. Lima, Na Li, Geoffrey M. Spinks, Javad Foroughi, John D. W. Madden, Shi Hyeong Kim, Shaoli Fang, Monica Jung de Andrade, Fatma Goktepe, Ozer Goktepe, Seyed M. Mirvakili, Sina Naficy, Xavier Lepro, Jiyoung Oh, Mikhail E. Kozlov, Seon Jeong Kim, Xiuru Xu, Benjamin J. Swedlove, Gordon G. Wallace, Ray H. Baughman, Artificial Muscles from Fishing Line and Sewing Thread, Science, 343, 868-872, (2014)
2. 福井航，三浦久典，ナイロン糸アクチュエータの基礎特性，2017 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集，pp.171-172, (2017)

（問合せ先　福井　航）

〔技術改善研究事業〕

# 24　張力差制御整経技術を用いた織物への表面変化付与に関する研究

東山幸央，藤田浩行，中野恵之，佐伯　靖，礒野禎三，近藤みはる

## 1　目　　的

表面に凹凸（シボ）を持つ織物（図１）は、皮膚との接触面積が小さくなることから夏物用素材として用いられることが多い。

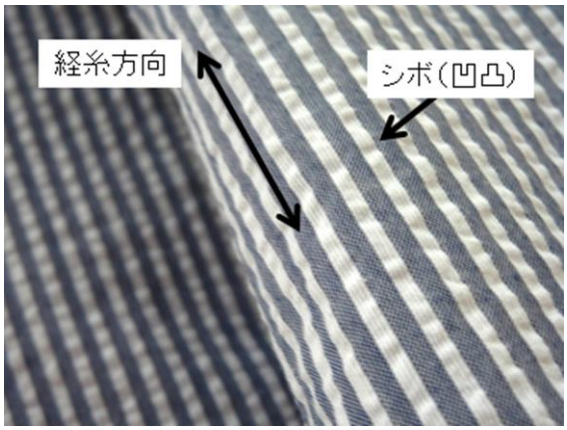



図１　表面にシボを持つ織物

図１の白色のシボ部分の経糸は、灰色のシボの無い部分の経糸よりも、シボの凹凸の分だけ長くなるため、製織時により多く送り出す必要がある。このため、シボ部と非シボ部の経糸を別のビームに整経するために、経糸ビームを２つ装着出来る二重ビーム織機が必要となる。

近年のトレンドとして、極軽いシボを持った夏用の薄物を中心にニーズが高まっている。シボが極軽いということは、シボ部と非シボ部との経糸の長さの差が非常に小さいことを表しており、この長さの差を経糸張力の差で付与することが出来れば（図２）、シボ部の経糸と非シボ部の経糸を１つのビームにまとめて整経でき、一般的な織機で凹凸のある織物を織ることが可能になると考えられる。

本研究では、張力が異なる経糸を１つのビームにまとめて整経し、平織りで製織することで、経糸張力の差で織物表面への表面変化付与（シボ形成）を試みた。

## 2　実験方法

### 2.1　経糸の強伸度試験

糊付した綿 60 番単糸の強伸度試験を行った。全自動単糸強力試験機（メスダン社製オートダイン 300）を用い、試験回数は 100 回とした。

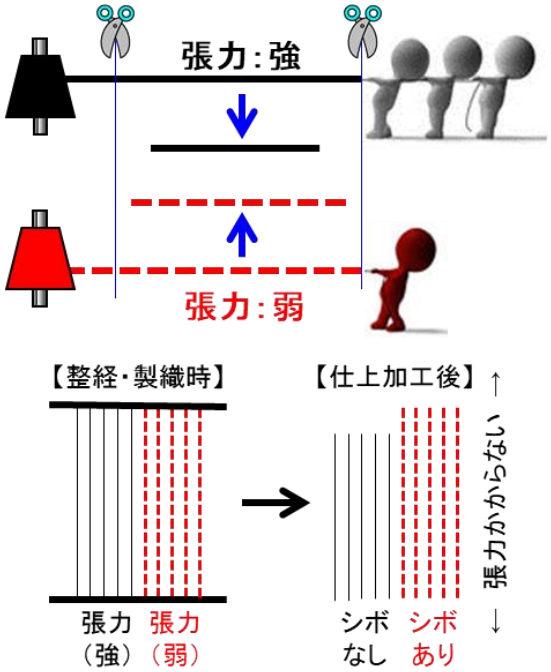



図２　張力差制御整経技術の概念

### 2.2　巻取実測試験

検尺機にて巻取試験を行った。糸道に湯浅糸道製ストレージテンサーを装着し、張力付与なし、最大張力の 1/2 付与、最大張力付与の３条件でそれぞれ糊付後の 60 番単糸を 120y 測長して重量測定を行った。試験回数は 10 回とした。

### 2.3　整経試験

スズキワーパー製 SW-K7A 全自動部分整経機を用いて整経試験を行った。整経クリール（80 錘）の各錘にストレージテンサーを装着し、糊付の後 60 番単糸の白糸は張力付与なし、青糸は最大張力付与、水色糸は最大張力の 1/2 付与とした。

整経長は 64m、バンド幅は 25.4mm、バンド数は 51 バンド、送り量は 0.41mm とした。

経糸の縞割表を表１に示す。白糸（張力付与なし）20 本－水色糸（1/2 張力付与）20 本－白糸（張力付与なし）20 本－青糸（最大張力付与）20 本の繰り返しとした。

巻取時の張力は、4080 本の経糸全てで 60kg となるように PID 制御して巻取を行った。

綜絖枚数は 16 枚で 12 枚分を順通し、4 枚を

耳組織用とし、順通しとした。筬通しは吋 40 羽の２本通し、通し幅は 51 吋とした。

なお、通常は糸切れ検知用のドロッパを装着するが、ドロッパの重量により経糸の張力差が打ち消される恐れがあるため、非装着とした。

表１　綜割表（経糸の配列パターン）

| 綿60番単糸 | | 1綜本数 | 合計 |
|---|---|---|---|
| 白（張力付与なし） | 10　20　10 | 40 | 2040 |
| 水色（1/2張力付与） | 20 | 20 | 1020 |
| 青（最大張力付与） | 20 | 20 | 1020 |
| | x51 | 80 | 4080 |

## ２.４　製織試験

岩間織機製 NBF-8 シャットル織機（16 枚ドビー）を用いて製織試験を行った。

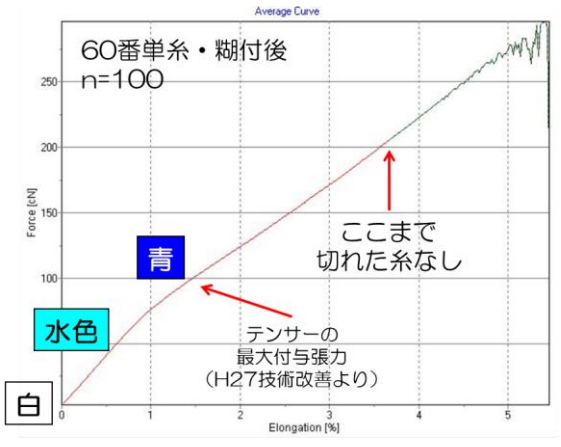
経糸密度は吋 80 本、織組織は平織り、緯糸綜割は綿 60 番単糸の白糸、単丁打ちとした。緯糸密度は経糸密度と同じ吋 80 本の他に、吋 50 本と吋 107 本とした。

織機から切り下ろした後、熱湯で 30 分煮沸して糊抜きを行った後水洗・乾燥し、アイロンにて仕上げた。

# ３　結果と考察

## ３.１　経糸の強伸度試験

強伸度試験の結果を図３に示す。平成 27 年度の技術改善研究「張力差制御整経技術の実用化に向けた研究」にて、整経クリールに装着したストレージテンサーが付与出来る最大張力は




・白　：張力付与なし（目盛０）微シボ
・水色：↓の1/2の張力（目盛5）極微シボ
・青　：テンサーの最大付与張力（目盛９）

図３　強伸度試験結果

おおよそ 100g（=100cN）程度であることが分かっている。それにより張力を付与しない白糸に対して、最大張力を付与する青糸は 1.5%程度短くなり、長さの差が発生すると思われる。よって、白糸部分にシボが形成されると考えられ、シボ形成具合を比較するために、最大張力の 1/2 を水色糸に付与することとした。また、100 回の試験で最も早く糸が切れた時の張力が 200cN であることから、100cN 程度の張力付与では経糸が切れる可能性は低い。

## ３.２　巻取実測試験

実際に張力に差を付けて糸を巻き取った時に長さの差が発生するかを確認するために、検尺機を用いた巻取実測試験を行った（図４）。試験結果を表２に示す。120y 測長した糸の重量を測定した結果、張力付与なしの白糸に対して 1/2 張力付与（45g）の水色糸は 1.38%、最大張力付与（115g）の青糸は 3.68%の重量減が確認できた。よって 120y あたり、水色糸で 1.6y、青糸で 4.4y、白糸に対して短くなっていると推測された。

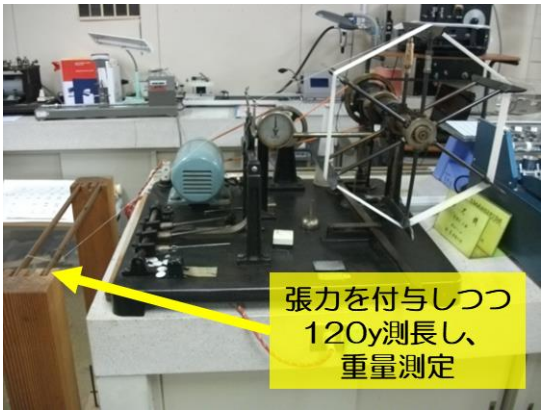



図４　巻取実測試験の様子

表２　巻取実測試験結果

| | 白 | 水色 | 青 |
|---|---|---|---|
| 目盛 | 0 | 5 | 9 |
| 張力(g) | 0 | 45 | 115 |
| 重量(%) | 100 | 98.62 (△1.38) | 96.32 (△3.68) |
| 長さ(y) | 120 | 118.34 | 115.58 |

## ３.３　整経試験

整経試験の様子を図５に示す。整経クリール近傍で張力を測定すると、張力付与なしの白糸が 0～3g、1/2 張力付与の水色糸が 27～29g、

最大張力付与の青糸が 65～70g であった。

３.２の表２の結果より推算すると、水色糸で 0.83～0.89%、青糸で 2.08～2.24%の長さの差が発生したが、整経工程およびビームへの巻返工程は問題なく行うことができた（図６，７）。




図５　整経試験の様子（クリール近傍）

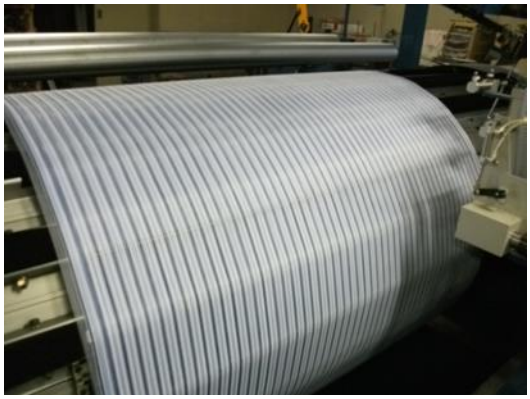


図６　整経工程終了（経糸 4,080 本）



図７　巻返工程の様子

３.４　製織試験

製織試験の様子を図８に、織機に掛かった状態での経糸張力測定を行った結果を図９，10 に示す。

図 10 の横軸はバンド数を表しており、横軸の左右の端が経糸ビームのそれぞれの端に相当する。両端では経糸張力の緩みが見られるが、それ以外では常に白糸よりも水色糸、青糸の張力が高く、整経工程で付与した経糸間の張力差は、製織工程でも保持されていることを確認した。




図８　製織試験の様子




図９　織機上での経糸張力の測定

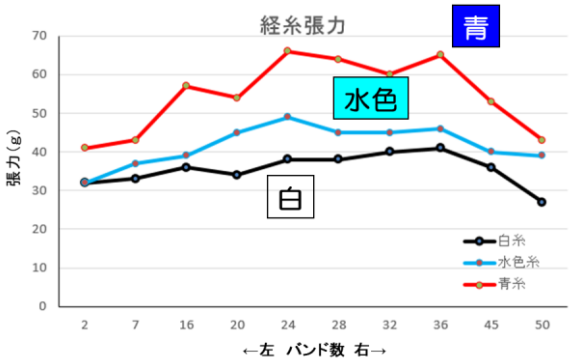



図 10　製織段階での経糸張力

織機から切り下ろした生機（きばた）の状態、および糊抜きを行った後の乾燥仕上げ後の生地を図 11 に示す。いずれの生地においてもシボの形成は確認できなかった。

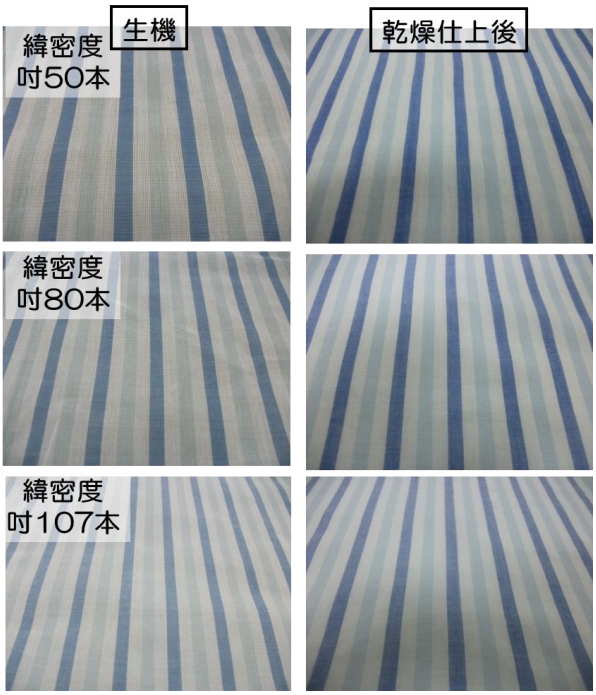



図 11　シボ形成の様子

シボが形成されなかった理由として、経糸密度が低すぎたことが挙げられる。経糸密度が高い場合、経糸長さの差を吸収するには、緯糸を引き連れて生地面の上下に飛び出すしかなく、シボを形成することになるが、経糸密度が低い場合は、経糸自身が蛇行することで長さの差を吸収できてしまうため、シボが形成されなかったと考えられる（図 12）。

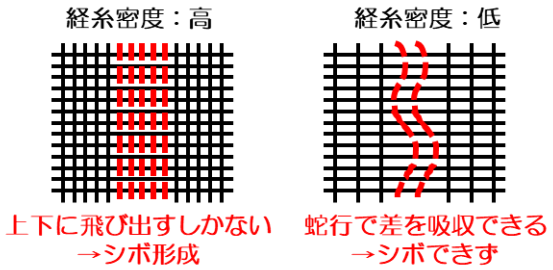



図 12　シボ不形成の理由（推測）

織り上げた 3 つの生地の拡大写真とそれぞれの経糸のカバーファクターKwa、緯糸のカバーファクターKwe、クロスカバーファクターKc を図 13 に示す。

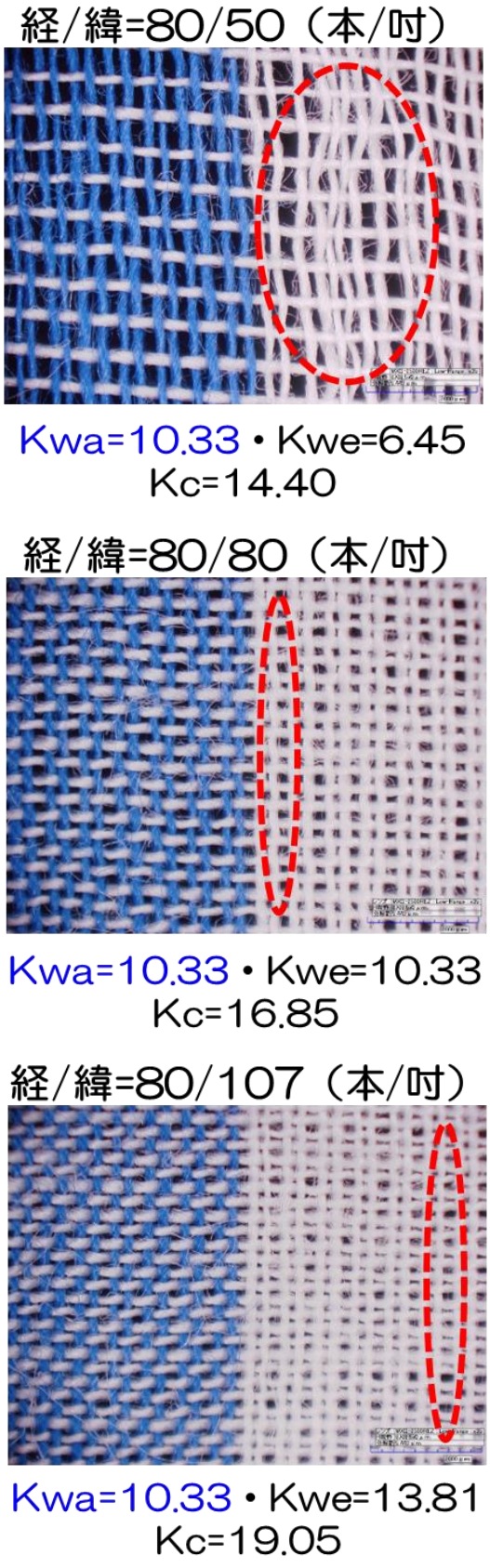



図 13　生地の拡大写真とカバーファクター

緯糸密度吋 50 本では、左半分の最大張力付与の青糸部は綺麗な平織構造であるのに対し、右半分の張力付与なしの白糸部では、点線で囲ったような経糸の蛇行が確認できた。

緯糸密度吋 80 本および吋 107 本では、明確な経糸の蛇行は確認できなかった。しかし両者左半分の青糸部は綺麗な平織構造であるのに対し、右半分の白糸部では、経糸２本おきに点線で囲ったような隙間が確認できた。この隙間は筬の２本通しに由来すると考えられ、緯糸密度を吋 80 本→107 本に増やしてもほとんど解消されなかった。この隙間を用いて経糸が蛇行することで付与した長さの差を解消し、シボが形成されなかった可能性が高いと考えている。

元々付与出来る経糸の長さの差が 2～3%程度であることから、図 13 の拡大写真には現れないが、もっと長いスパンで緩やかに蛇行して長さの差を吸収していると考えられる。

本検討では、極軽いシボのレディースの夏物薄地を狙ったため、経糸密度は低めに設定し、経糸のカバーファクターKwa は 10.33 となったが、この値では経糸間の隙間が大きくなりすぎてシボが形成されなかったと考えられる。

より高密度の平織生地の拡大写真を図 14 に示す。経糸緯糸共に 80 番双糸で、経糸密度が吋 100 本、緯糸密度が吋 72 本である。黒色の経糸間の隙間はほとんど無いことが分かる。この時の経糸のカバーファクターKwa は 15.81 であり、本検討で用いた 60 番単糸に換算すると、15.81×√60＝122.5 で、このことから、シボを発生させるために必要な経糸密度は吋 122～123 本と推算される。

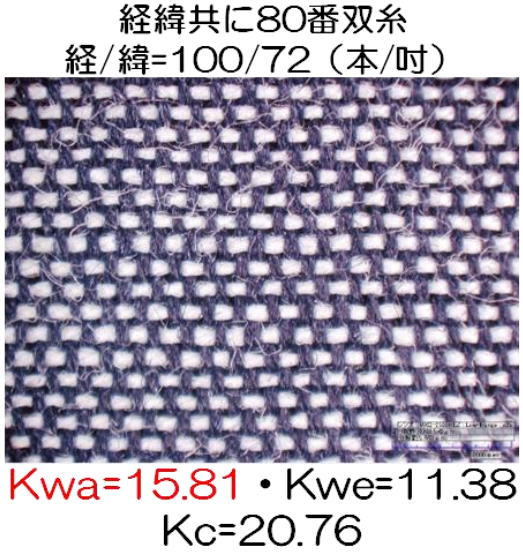



図 14　より高密度の平織生地

## 4　結　　論

経糸間に張力差を付与して整経することで、経糸の長さに差を付けることができた。また、整経時に付与した張力差は、製織段階でも保持されていた。

経糸に 60 番単糸、経糸密度吋 80 本、緯糸に 60 番単糸、緯糸密度吋 50 本、80 本、107 本で平織生地を製織した。その結果、いずれの生地においても、生機・乾燥仕上後共にシボは形成されなかった。

緯糸密度吋 50 本の生地において、張力付与なしの経糸の蛇行が見られた。また、緯糸密度吋 80 本および吋 107 本の生地において、最大張力付与の経糸部分は綺麗な平織構造であるのに対し、張力付与なしの経糸部分には、２本おきに隙間が発生した。

（問合せ先　東山幸央）

〔重点領域研究推進事業〕

# 25　繊維屑の粉砕処理によるエタノール製造技術研究

中野恵之，佐伯　靖，東山幸央，礒野禎三，藤田浩行

## 1　目　　的

西脇市を中心とした播州織産地は、企業の大半が半径 15km の範囲に集積しており、国内綿織物の約 16%を生産している。生産工程で、余剰色糸・糸屑・端布（図１参照）が発生しており、業界からリサイクルしてほしいとの要望が高い。再利用できない糸屑は、50ｔ/月と推測されており、有償で産業廃棄物として処理されるが、地元自治体のゴミ処理能力を圧迫し、また企業の処理コスト負担も製品の競争力を大きく低下させている。そのため、余剰色糸・糸屑・端布などの廃棄物からバイオエタノールを製造し当該地域で利用していく検討[1-2)]が進められている。繊維廃棄物からエタノールを製造する工程は、糖化工程と発酵工程と濃縮工程がある。これまでの結果から、糖化と発酵工程において攪拌が重要であると推測された。しかし耳糸屑や巻き糸を処理する場合には攪拌棒や回転羽に絡んだり、処理液が浸透しにくいなど十分な攪拌効果が得られない。そこで、市販の粉砕装置を調査したところ、ブロック状の刃で切断しながら粉砕する装置を用いればこれらの繊維屑の粉砕が可能であることがわかった。本研究では、この市販装置を用いて播州織物産地から発生する繊維屑を粉砕し、さらにこの粉砕した繊維屑を用いたエタノール製造試験を行い攪拌効果を確認した。



図１　播州織産地での繊維廃棄物



図２　粉砕機と粉砕前試料



図３　粉砕後の繊維廃棄物

## 2　実験方法

### 2.1　繊維屑の粉砕試験

本年度の経常研究において、濃縮装置に減圧室を設けてエタノールを含む処理液を循環させながら濃縮することを検討している。この技術開発により減圧に対応できないタンクを用いて発酵処理する場合でもエタノールを回収ができる。よって、これまでより多量の繊維屑からのエタノール製造試験が可能となるため、実用を踏まえた粉砕技術の検討を行った。㈱御池鉄工所の粉砕機 RPC-40160（図２参照）にて西脇市から発生する繊維屑が粉砕可能か技術調査を行った。繊維試料は播州織工業協同組合のご協力をいただき集荷した。繊維屑は繊維のみ、包装ダンボール含むもの、巻き糸を検討し、粉砕後のメッシュサイズは 25mm と 50mm を試験した。どの試験条件も繊維屑の粉砕が可能であることが確認できた。図３に粉砕後の繊維写真を示す。メッシュサイズは 25mm と 50mm で粉砕後の繊維長に差があり、メッシュサイズと繊維長はほぼ同じであることを確認した。また、繊維と共に梱包のダンボール箱や木管・紙管の粉砕が可能なことも確認した。

### 2.2　綿繊維廃棄物からのエタノール製造試験

エタノール製造試験は、反応液 40L、反応調整温度 40℃で行った。繊維屑は綿 100%を使用した。攪拌は攪拌棒を用いて行った。反応液は純粋を用い酢酸と酢酸ナトリウムを用いて pH4.4 に調整した。エタノール濃度測定はガスクロマトグラフィー（島津製作所製、GC-14A）で行った。反応液の状態観察は光学顕微鏡（ハイロックス製、KH-7700）で行った。



図４　粉砕後繊維の撹拌状態

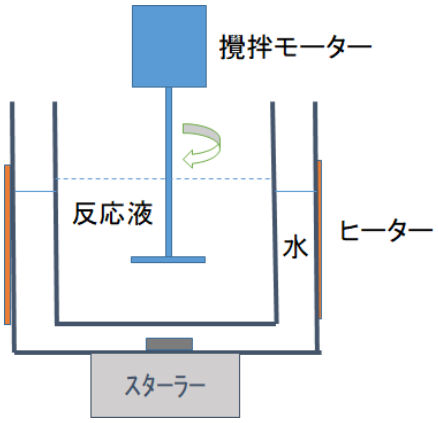



図５　反応装置の概略図



図６　反応液からのエタノール抽出

## ３　結果と考察

### ３.１　繊維の粉砕試験結果

図４に粉砕処理した繊維屑の攪拌試験を行った反応装置部の写真を示し、図５に反応装置の概略図を示す。温調は２重構造にして局所的に高温にならないように行った。反応装置上部はステンレス蓋に回転棒を設置できるように加工し簡易密閉した。回転数は 30rpm～100rpm で試験した。回転羽に繊維が引っかかる状態になっても繊維が絡み合うことなく回転が継続した。この結果から、粉砕された繊維は回転棒を用いて攪拌可能であることが確認できた。

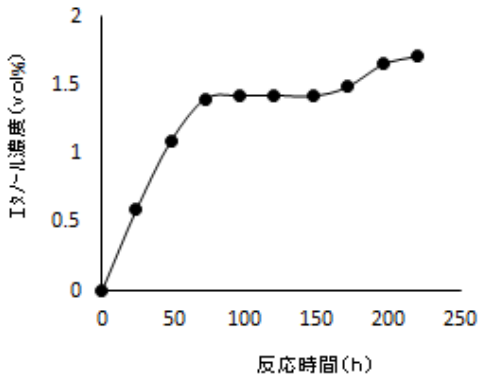



図７　エタノール製造試験における反応時間とエタノール濃度の関係

### ３.２　エタノール製造試験

反応液からのエタノール抽出試験の状態を図６に示す。1.71vol%のエタノールを含む反応液を濃縮装置にて循環させながら濃縮実験した。真空装置部は 40℃にて実験を行った。真空部は 20kPa で 16 時間濃縮処理を行った。

その結果、2.75 g の 3.83vol%エタノール水と 181ml の 2.04vol%エタノール水を濃縮することができた。しかし、エタノール製造が低濃度で止まり（図７参照）、濃縮後も十分な濃度のエタノールを得ることができなかった。この理由は、繊維廃棄物に付着している雑菌の繁殖がエタノール製造の障害になったと考えられる。反応中の処理液を光学顕微鏡で観察したところ、雑菌が確認された。

## ４　結　　論

粉砕処理した繊維屑の攪拌試験を行った結果から、粉砕された繊維は回転棒に絡むことなく攪拌可能であることが確認できた。しかし、エタノール製造が低濃度で止まった。この理由としては、雑菌の繁殖原因と考えられた。

## 謝　　辞

本研究の推進にあたり播州織工業協同組合及び西脇市環境課の皆様に感謝いたします。

## 参 考 文 献

1) 中野恵之，繊維学会予稿集，Vol.70，No.2，（秋季研究発表会）p119(2015).
2) 中野恵之，佐伯　靖，東山幸央，藤田浩行，日本繊維機械学会第 71 回年次大会研究発表論文集，p240(2018).

（問合せ先　中野恵之）

〔経常研究A〕

# 26　炭素繊維強化木材の高機能化に関する研究

藤田浩行

## 1　目　　的

これまで炭素繊維を補強材とした強化木材の作製において、接着剤を使用せず、短時間の熱圧縮のみで製造可能な技術を開発した。炭素繊維とポリエチレン繊維からなる複合糸の織物を木材と積層後にホットプレスすれば、溶融したポリエチレン樹脂がアンカー効果で炭素繊維と木材が接着することで、優れた機械的特性を有する強化材料を作製することができた [1]。本研究は、さらなる高強度化のため、炭素繊維プリプレグと木材を積層した材料開発の試みにおいて超音波の活用について検討した。

## 2　実験方法

マトリックス樹脂がナイロン６である炭素繊維プリプレグと木材を積層した材料の作製を試みた。ポリエチレンの融点は 130℃であるのでプレス温度は 170℃で成形できた。しかし、ナイロン６の融点は 225℃であるので、成形可能なプレス温度で木材の変色および劣化が起こることが予想される。そこで、超音波の溶着技術の活用を試みた。溶着条件を決定するため、接合面の温度を計測した。ラワン材（厚み 3mm）と杉材（厚み 9m）を重ね、上部から超音波振動子で振動を付与したときの接合面の温度変化（木材－木材）を図１に示す。また、炭素繊維プリプレグ（PA6-3KP－1PLY（厚み 0.23mm）；市村産業（株）製）を１枚挿入した場合の温度変化も計測した。なお、超音波出力 500W、振動周波数 22KHz、振動子は 8mm 角で圧縮荷重 50N 与えた。

## 3　実験結果と考察

図１のとおり接合面温度は短時間で高温となり、ナイロン６の溶融に必要な温度上昇が得られることがわかった。また、図２に示すとおり、木材表面の変色は全く見られず、接合面のみを効率的に加熱できることがわかった。上記の結果を基に、プリプレグをラワン材と杉材の間に挟み、超音波振動により溶着を試みた。なお、8mm 角の振動子を 10mm 毎に移動しながら、10～15s 間溶着を試みた。作製した材料の外観を図３に示す。その結果、両者を強固に溶着でき、超音波の活用の有効性を確認した。

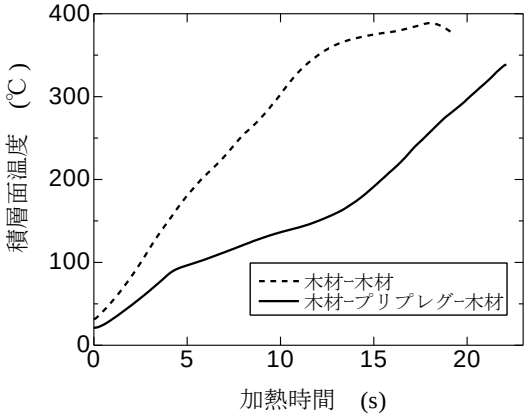



図１　超音波振動による木材接合面の温度変化



(a) 振動子接触面　　(b) 接合面

図２　超音波振動付与による木材表面の変化



図３　プリプレグと木材を超音波溶着した積層材

## 4　結　　論

炭素繊維プリプレグと木材を積層した強化木材の開発において、超音波振動の付与は、積層面を短時間でマトリックス樹脂の溶融に必要な温度へ加熱できることを明らかにした。

## 参 考 文 献

1) 藤田浩行，繊維機械学会誌，Vol.70，No.10，pp43-47 (2017).

（問合せ先　藤田浩行）

〔経常研究A〕

# 27　綿繊維からのエタノール製造における簡易システムの開発

中野恵之

## 1　目　　的

繊維廃棄物からエタノールを製造する工程は、糖化工程と発酵工程および濃縮工程がある。これまで、この糖化と発酵を同時に行い、温度差制御気化浸透法によるエタノール抽出技術と組 み合わせる技術開発[1)]を進めてきた。その結果から各工程を一浴にて同時に行うことが可能となったが、濃縮工程では減圧処理を行うため反応タンクは減圧に対応させる必要があり、実用化を考えると初期コストが高額になる懸念がある。そこで、本研究では濃縮装置に減圧室を設けてエタノールを含む処理液を循環させながら濃縮することからエタノール製造装置の簡易システム化[2)]を検討した。この方法により初期設備費のコスト削減および既存設備利用の可能性が期待できる。

## 2　実験方法

図１に本研究で開発した装置部の概要を示す。この装置に従来の温度差制御気化浸透法による濃縮装置を組み合わせて、簡易システムを構築した。この装置部を開発することから反応装置部が真空を保つ機密性を必要なくなり簡略化できるためコスト削減になる。

10L の 8.93vol%のエタノール水を調整し実験に供した。反応タンク部は 36.7℃、真空装置部は 40℃にて実験を行った。真空部は 15kPa で４時間濃縮処理を行った。

## 3　結果と考察

図２に実験中の開発した真空装置部と反応装置部写真を示す。反応装置部のエタノール水は真空装置部内を循環し濃縮される。真空装置部の水面は、真空度の変化によって高さが変化する。そのため、水面が上がりすぎた場合は真空装置内に空気を入れ、水面が下がりすぎた場合は調整弁を閉めて調整した。濃縮試験の結果、10L の 8.93vol%のエタノール水から 1.0ｇの 70.2vol%エタノール水と 1670ml の 9.15vol%エタノール水を濃縮することができた。濃縮処理後の残液のエタノール濃度は 7.75vol%であった。これらの結果から、開発した簡易システムは目的の機能を満たし、エタノール濃縮が可能であることが確認できた。

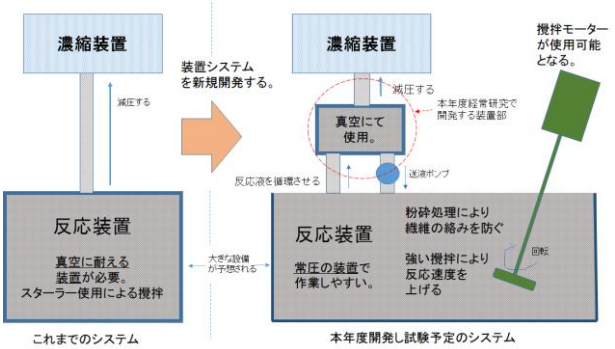



図１　新規開発した装置部の概要



図２　開発した真空装置部（左）と
反応装置部（右）

## 4　結　　論

エタノール製造における濃縮装置に減圧室を設けてエタノールを含む処理液を循環させながら濃縮する簡易システム化を開発した結果、以下のことがわかった。

１）開発した簡易システムは目的の機能を満たし、反応装置部が真空を保つ機密性を持たなくてもエタノール濃縮が可能であることが確認できた。

２）真空装置部の水面は、真空度の変化によって高さが変化するが調整弁の調整で安定した運転が可能なことがわかった。

## 参 考 文 献

1) 中野恵之，繊維学会予稿集，Vol.70，No.2，（秋季研究発表会）p119(2015).

2) 中野恵之，佐伯　靖，東山幸央，藤田浩行，日本繊維機械学会第 71 回年次大会研究発表論文集，p240(2018).

（問合せ先　中野恵之）

〔技術改善研究事業〕

# 28　新規高分子系鞣剤を用いた鞣しに関する研究

松本　誠，本田幸司，西森昭人，原田　修，森　　勝

## 1　目　　的

現在、数多くの皮革製造業者が製造コスト削減、高付加価値革の製作に尽力している。コスト削減の手法として薬品や水道代の削減があげられるが、スタール・ジャパン株式会社で最近、初めて日本に輸入した新規高分子系鞣剤「グラノフィン F-90」を用いれば、ピックル不要なので薬品や水道にかかるコストが削減できる。また、排水処理施設に多量の塩が流入するのを防げるので排水処理コストの低減も可能となり、ノンクロム、ホルムアルデヒドフリーな付加価値の高いエコレザーの製作が可能となる。そこで、ステンレスドラムを用いて試作を行い、鞣し条件を確立後、タンナー三社において、現場レベルで試作を行い、実用化を試みた。

## 2　実験方法

### 2.1　ステンレスドラムを用いた試作

脱灰、酵解後の成牛皮、豚皮を用いて、表１の鞣し処方でグラノフィン F-90 を用いて、鞣

表１　鞣し処方

| | | |
|---|---|---|
| 40 % | 水 | 30 °C |
| 5 % | グラノフィン F-90 | 60 分回転 |
| 5 % | グラノフィン F-90 | 60 分回転 |
| | オーバーナイト　翌朝 | pH：5.7 |
| 100 % | 水　　所定温度 | 4 時間回転 |
| | （ステンレスドラムの設備で加温） | |
| 0.3 % | ギ酸 | 30 分回転 |
| | | pH：3.7 |
| | 水洗 | |

しを行った。鞣し後、再鞣と加脂を行い、乾燥させてクラストレザーとした後、JIS K 6548、JIS K 6550 に基づいて各種試験を行い、JIS L 1041 8.1.4 に準じて、遊離ホルムアルデヒドの測定を行った。

### 2.2　株式会社山陽における試作

2018 年 1 月に株式会社山陽が所有する製造工場において、室温 10 °C で試作を行った。図１のステンレスドラム３台にそれぞれ、脱灰、酵解後の牛半裁皮を４枚投入し、加温設備がないため、約 70 °C の温水を投入することで、鞣しに必要な温度 45 °C を目指して、加温した。鞣し終了後、再鞣、染色、加脂を行い、耐火牛革を製造した。



図１　株式会社山陽所有ステンレスドラム

### 2.3　株式会社前實における試作

2018 年 2 月に株式会社前實が所有する製造工場において、室温 10 °C で試作を行った。図２の木製ドラムに脱灰、酵解後の牛半裁皮を 10 枚投入し、加温設備がないため、約 60 °C の温水を投入することで、鞣しに必要な温度 45 °C を目指して、加温した。鞣し終了後、再鞣、加脂を行い、袋物・小物用牛白革を製造した。



図２　株式会社前實所有木製ドラム

2.4　アークレザージャパン株式会社における試作

2018 年 2 月にアークレザージャパン株式会社が所有する製造工場において、室温 9 °C で試作を行った。図 3 の木製ドラムに脱灰、酵解後の馬半裁皮を 10 枚投入し、加温設備がないため、約 60 °C の温水を投入することで、鞣しに必要な温度 45 °C を目指して、加温した。鞣し終了後、再鞣、加脂を行い、袋物・小物用馬白革を製造した。



図 3　アークレザージャパン株式会社所有木製ドラム

## 3　結果と考察

### 3.1　ステンレスドラムを用いた試作

スタール・ジャパン株式会社ではグラノフィン F-90 で皮を鞣すのに必要な温度を 45 °C と規定している。これは、皮にグラノフィン F-90 を結合させる化学反応において、ある程度の熱量が必要だからである。日本の皮革製造業者が所有する皮革用製造ドラムには、加熱設備がほとんどついていないので、ステンレスドラムを用いて、40 °C 以下での鞣しを試みたが、試作革の液中熱収縮温度（$T_s$）が 70 °C 以下となり、鞣しが十分に行われていないことが明らかとなった。従って、グラノフィン F-90 を用いて鞣す際には、何らかの手段で 45 °C まで加温する必要がある。45 °C で鞣した革と比較用の JIS K 6551 甲革（男子用）の各種物性を表 2 に示す。袋物用革、小物用革には JIS が存在しないので、甲革（男子用）の基準で代用した。$T_s$ は牛革が 80 °C、豚革が 82 °C とノンクロム革では良好だが、耐熱性が求められる甲革には適していないのが明らかとなった。引張強さ、伸び、引裂強さ、銀面割れ荷重、銀面割れ高さはいずれも基準を達成しており、良好な物性が得られた。遊離ホルムアルデヒドも検出限界（16 mm/kg）以下に抑えられ、日本エコレザー基準などのエコレザー規格に対応可能な白革が製造可能となった。

表 2　45 °C で鞣した試作革の各種物性

| | 牛革 | 豚革 | 規定値 |
|---|---|---|---|
| $T_s$ (°C) | 80 | 82 | 90 以上 |
| 引張強さ (MPa) | 17 | 13 | 11.77 以上 |
| 伸び (%) | 71 | 45 | 30 以上 |
| 引裂強さ (N/mm) | 51 | 34 | 29.42 以上 |
| 銀面割れ荷重（N） | 420 | 216 | 147.1 以上 |
| 銀面割れ高さ（mm） | 10.4 | 9.6 | 6.0 以上 |
| 遊離ホルムアルデヒド | 検出限界以下 | 検出限界以下 | — |

規定値： JIS K 6551 甲革（男子用）

### 3.2　株式会社山陽における試作

鞣しに必要な温度 45 °C を確保しづらい冬で試作が成功すれば、年間を通した製造が可能になると考え、2018 年 1 月に試作を行った。図 4 に鞣し工程中のドラム内部を示す。約 70 °C の温水を投入することによって加温を試みたが、ドラム内温度を測定した結果、35 °C までしか加温できなかった。しかし、$T_s$ を測定した結果、72 °C まで上昇していた。また、鞣しが不良であれば、革の厚みを調整するシェービング工程において革がきれいに切れないのだが、試作革は問題なく厚みを調整することができた。ドラ



図 4　鞣し工程中のドラム内部

ム内部の温度は 45 °C に到達しなかったが、ドラム内部に投入した温水が鞣しに必要な熱量を十分に提供できたため、鞣しが成功したのだと考えられる。鞣し終了後、再鞣、染色、加脂を行い、乾燥させて耐火革（図５）を試作した。



図５　試作した耐火革



図６　溶鉱炉用プロテクターの着用写真



図７　溶鉱炉用プロテクターの使用風景

試作した耐火革は耐火試験に合格し、レザークラフト・タカタに販売され、溶鉱炉用プロテクター（図６・図７）が製造されて、株式会社井上金属に販売され、実用化した。

３．３　株式会社前實における試作

株式会社山陽での試作と同様の考えで 2018 年 2 月に試作を行った。約 60 °C の温水を投入することによって加温を試みたが、ドラム内温度を測定した結果、38 °C までしか加温できなかった。しかし、$T_s$ を測定した結果、75 °C まで上昇していた。また、シェービング工程でも問題はなかったので鞣しが成功していると考え、再鞣、加脂を行い、袋物・小物用牛白革（図８）を試作した。付加価値をより高めるため、KYOTO Leather 株式会社で箔押し加工を行って、箔押し革を製造し、KYOTO Leather Meeting 2018（図９：京都・二条城・2018 年 3 月）において発表し、ノンクロム・ホルムアルデヒドフリーの高付加価値牛革が製造可能となった。



図８　試作した袋物・小物用牛白革

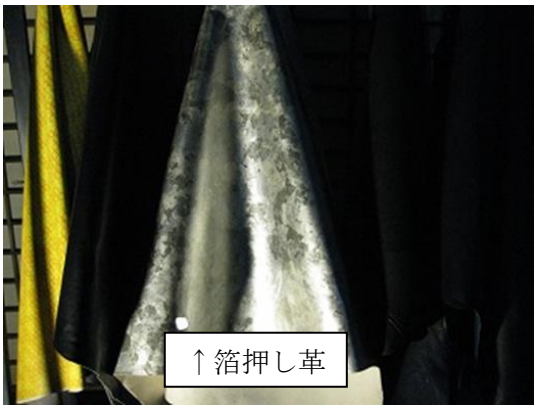



図９　KYOTO Leather Meeting 2018 における箔押し革

### ３．４　アークレザージャパン株式会社における試作

他二社での試作と同様の考えで 2018 年 2 月に試作を行った。約 60 °C の温水を投入して加温を試みたが、他二社同様 45 °C に到達せず、ドラム内温度は 37 °C までしか加温できなかった。しかし、$T_s$ を測定した結果、77 °C まで上昇し、シェービング工程でも問題はなかったので鞣しが成功していると考え、再鞣、加脂を行い、袋物・小物用馬白革（図１０）を試作した。第 98 回東京レザーフェア（図１１：東京・浅草・2018 年 5 月）において発表し、ノンクロム・ホルムアルデヒドフリーの高付加価値馬革が製造可能となった。



図１０　試作した袋物・小物用馬白革




図１１　第 98 回東京レザーフェアにおいて

## ４　結　　論

皮革製造業者三社における試作では、いずれも鞣し時における目標温度 45 °C に到達できなかった。しかし、温水を用いることによって、鞣しに必要な熱量の供給に成功し、耐火革、袋物・小物用牛革、袋物・小物用馬革の製造に成功し、耐火革は実用化まで到達した。この成果を生かして、平成 30 年度では NPO 法人日本皮革技術協会との共同研究に取り組む予定であり、県下皮革製造業者への技術普及につとめていく。

## 謝　　辞

本研究を実施するにあたり、試作を行って下さった株式会社山陽、株式会社前實、KYOTO Leather 株式会社、アークレザージャパン株式会社、また資料を提供して下さったレザークラフト・タカタ、株式会社井上金属、各々の関係者の方々に深く感謝いたします。

（問合せ先　松本　誠）

〔経常研究A〕

# 29　ケラチンの導電化に関する研究

森　勝

## 1　目　的

当所では廃棄されている牛毛の有効利用に関する研究を行ってきた。牛毛の主成分はタンパク質のケラチンである。羊毛や羽毛のケラチンは化粧品、シャンプーなどに実用化されている。現在は、傷の治療や細胞の足場などの医療分野への応用研究が盛んに行われている。他方、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）/ポリ（4-スチレンスルホン酸）（PEDOT/PSS）などの導電性高分子は医療分野でも研究されてきたが、生体との親和性が悪いという欠点がある。そのため、ヒアルロン酸、ヘパリンなどのバイオポリマーと PEDOT との複合化が研究されてきた。本研究では、ケラチンと PEDOT/PSS との複合化を検討した。

## 2　実験方法

牛毛から還元反応により S-スルホケラチンを抽出し、10 wt%水溶液を作成した。PEDOT/PSS の重合はペルオキソ二硫酸カリウム 20 mg、硫酸鉄(III)水和物 10 mg および所定量の蒸留水を加え、溶解後、所定量の PSS 水溶液、3,4-エチレンジオキシチオフェン（EDOT）を加え、全量を 4 ml にし、30 ℃ で 1 時間、振とうして行った。この反応液を 2 ml 採取し、S-スルホケラチン水溶液を 0.5 ml 添加して、30 ℃ で 1 時間、振とうして PEDOT/PSS/S-スルホケラチン複合体を作成した。この液をスライドガラスに滴下し、室温で乾燥してキャストフィルムを作成後、120 ℃ で 30 分間加熱した。その後、蒸留水に浸漬し、未反応物を除去した後、室温で乾燥した。表面抵抗率は(株)三菱ケミカルアナリテックのロレスタ-FP を用いて 4 探針法により測定した。また、フッ化バリウム板上にキャストしたフィルムを蒸留水に浸漬し、未反応物を除去後、FTIR スペクトルを測定した。EDOT および PSS 水溶液（Mw＝75000, 18 wt%）はアルドリッチの試薬を用いた。

## 3　結果と考察

PEDOT/PSS は混合比が 3 以上では重合すると凝集沈殿が生じたので、混合比が 3 より小さい PEDOT/PSS 反応液に S-スルホケラチンを加えて複合化させると分散した。PEDOT/PSS/S-スルホケラチン分散液から作成したキャストフィルムを水に浸漬するとほぼ元の形状を保持していた。PEDOT/PSS のみから作成したフィルムは剥がれて分解したが、S-スルホケラチンとの複合化により、水に溶解しにくくなった。表面抵抗率は PSS の混合比が大きいほど減少した（表 1）。

表 1　複合体の組成と表面抵抗率の関係

| PEDOT/PSS/S-スルホケラチン (混合比) | 表面抵抗率×$10^{-6}$ (Ω/sq.) |
|---|---|
| 0.4/0.18/0.2 | 2.1 |
| 0.4/0.26/0.2 | 0.67 |
| 0.4/0.36/0.2 | 0.060 |

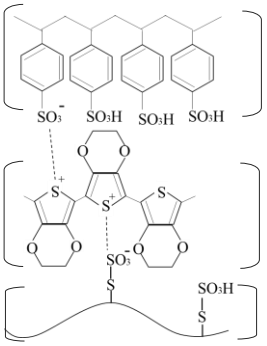



図 1　PEDOT/PSS/S-スルホケラチンの分子構造

図 1 に PEDOT/PSS/S-スルホケラチンの分子構造を示す。FTIR 測定で 1658 $cm^{-1}$ に S-スルホケラチンの吸収、1519,1322,937 $cm^{-1}$ に PEDOT/PSS の吸収が確認された（図 2）。

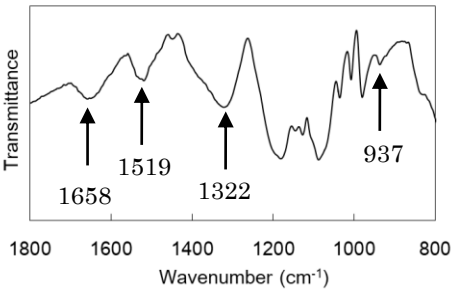



図 2　PEDOT/PSS/S-スルホケラチンフィルムの FTIR スペクトル(透過法)

（問合せ先　森　勝）

## 30　中小企業の排水処理技術の取り組み事例に関する研究

杉本　太

**研究背景**

本研究では、新規に技術を取り入れ、効果的な水処理を実施している中小企業の取り組み事例について技術調査を実施し、企業の水処理技術における適切な管理についての技術集積を図ることを目的として研究を行った。

**研究成果**

活性汚泥、凝集沈殿、膜分離等の処理を基にまとめを行った。その結果、検討した中で効果的な処理をされている事業実績を示すと、１）食物連鎖を用いたイトミミズによる捕食による汚泥減容処理（和歌山）、２）菌床しいたけの栽培時に生じる着色排水の処理（徳島）、３）膜を用いたエマルジョン排水の処理（大阪）である。１）は梅干加工工場排水の活性汚泥処理から発生する余剰汚泥の生成量を減らして、コスト削減するもので、汚泥を捕食して分解するイトミミズの生態を利用し、活性汚泥槽中に設置した図１のようなパイル担体にイトミミズを着床させ水処理を行った。その結果、80%以上の汚泥削減が可能となり、低コストで通常設備を利用した技術であり、適用範囲は広い。２）は菌床しいたけ栽培において、菌床から黒褐色の排水が生じるので、脱色可能な排水処理が求められている。そこで、着色成分が除去可能なゼオライト系凝集剤を開発し、当該の凝集処理により、100%に近い高い脱色率が得られ、COD、TOC 等の除去には問題が残ったが、着色排水の対策を講じる繊維染色業などでは、ゼオライト系の凝集剤の処理効果を確かめる上での一助となった。３）は油水を分離する多孔性ファイバー膜の利用技術であり、エマルジョンの分離が平易にでき、排液負荷の低減が図れた。たとえば食品加工における油水分離などの対応が可能と思われる。



図１　パイル担体（固定床）

## 31　X線マイクロアナライザー(EPMA)による O KX 線スペクトルに注目した状態分析

山田和俊

**研究背景**

平成 28 年度まで実施してきた放出 C KX 線スペクトルを用いた状態分析および観測角度依存に関する測定技術を放出 O KX 線に応用し、金属酸化物等の放出 O KX 線スペクトルを収集し、状態分析等の可能性について検討した。

**研究成果**

日本電子製 JXA-8230 を用いて、加速電圧 15 keV、照射電流 0.05～0.1 μA、分光結晶 TAP（フタル酸タリウム）、分光範囲 2.3018～2.3833 nm で O KX の１次線を測定した。

図１に $Fe_3O_4$ と代表的な４種類の酸化物の O KX 線スペクトルを示す。CoO と $Co_3O_4$ は $Fe_3O_4$ のスペクトルに比較してやや広く短波長側にショルダーが見られる。このショルダーの強度が Co の価数で異なるため詳細な測定を行うことで判別と思われる。CuO のスペクトルは $Fe_3O_4$ のスペクトルに比較してピークトップ波長が長波長側にシフトした。短波長側のショルダーはより短波長側にシフトし、ピークトップが観察された。このように $Fe_3O_4$ およびコバルト系とは明らかに異なるスペクトルを示した。$Cr_2O_3$ のスペクトルは、$Fe_3O_4$ のスペクトルに比較して半価幅が小さくなり、波長側のショルダーは観察できなかった。

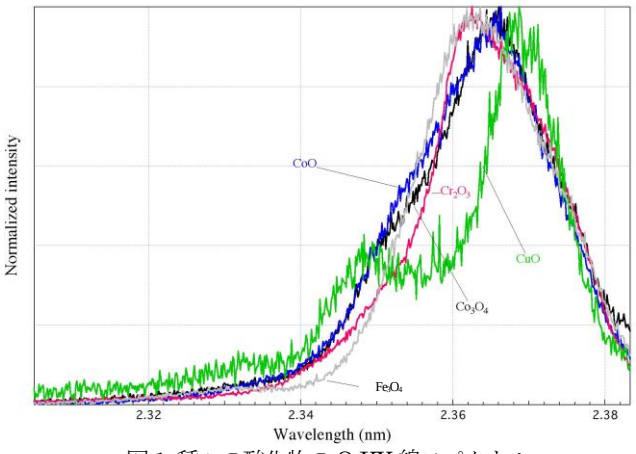



図１ 種々の酸化物の O KX 線スペクトル

## 32　ダイヤモンド粒子複合めっきの摺動利用に関する検討

山岸憲史

**研究背景**

ダイヤモンド粒子をめっき皮膜中に共析させた複合めっきは、めっき表面より突き出した硬いダイヤモンド粒子によりセラミックスやガラス等の硬質材料を削り取る研削工具に利用されている。研削とは逆に、相手材を削らないようにダイヤモンド粒子を表面より突出しないよう配れば、ダイヤモンド粒子複合めっきを耐摩耗性に優れた摺動部材として利用できないかと考えた。図１に示すように、複合めっきのはく離面には粒子の突出がないことを利用して、はく離面を摺動面とするサンプルを作製し、摺動試験および耐摩耗性試験を行い、摺動部材としての適用性を検討した。

**研究成果**

作製した板状の摺動試片に対し、鋼球を相手材として摺動試験を行い、摩擦係数を測定するとともに試片および相手材の摩耗量を計測した。複合めっきはく離面を摺動面としたものは、析出面摺動と比較して摩擦係数は小さく、相手材の摩耗量は極端に少なかった。また、#320 研磨紙によるアブレシブ摩耗に対する耐摩耗性試験では、ダイヤモンド粒子を含まないめっき膜試片やステンレス鋼板試片と比べて摩耗量は約 1／5 と優れた耐摩耗性を示した。

複合めっきはく離面には摺動部材としての適応が見られたことから、さらにダイヤモンド粒子以外の複合めっきも含め、各種サンプルの作製、評価・検討を進めている。

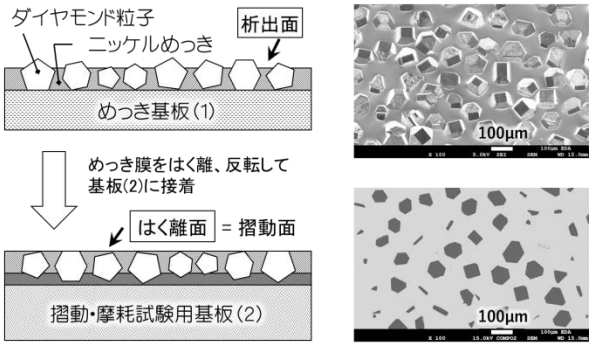



図１　ダイヤモンド粒子複合めっき摺動部材の概略図と作製サンプルの SEM 像

## 33　はんだミニチュア疲労試験片用の応力・ひずみ計測システムの開発

野崎峰男

**研究背景**

電子デバイスのはんだ接合部は、電源の on／off による温度変動に伴い、被接合部品間の熱膨張係数の差により疲労およびクリープ損傷を受けることが知られている。これまで、はんだ接合部の疲労およびクリープ損傷の評価には、はんだの試験片を用いた数々のクリープ疲労試験が実施されてきた。しかし、はんだ接合部の寸法は、約 0.1～1mm であるにもかかわらず、これらのクリープ疲労試験は、ほとんどが直径約 10mm の断面形状の試験片を用いたものであった。したがって、はんだ接合部への適用を目的とした高精度なクリープ疲労寿命評価を実施するためには、試験片の寸法をはんだ接合部とできるだけ同等の寸法（ミニチュア疲労試験片）にすることが必要となる。本研究では、ミニチュア試験片を用いたはんだのクリープ疲労寿命評価を実施するため、はんだミニチュア疲労試験片用の応力・ひずみ計測システムを開発した。

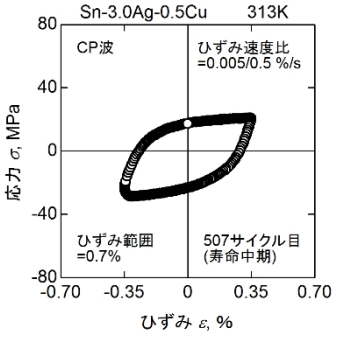



図１ ヒステリシスループ

**研究成果**

本研究では、電気・油圧サーボ疲労試験機制御用のソフトウェア開発を実施した。本ソフトウェアによりアナログ入出力インターフェースを制御し、ひずみ波形（指令信号）の電気・油圧サーボ疲労試験機への入力、および動ひずみ計と変位計からの出力信号のコンピュータへの取得処理を実現した。本ソフトウェアを用いて実施したクリープ疲労試験（CP 波：低速引張 - 高速圧縮波形）の応力 - ひずみ関係を示すヒステリシスループ（図 1）は、滑らかな閉ループとなった。このことは、コンピュータへの応力およびひずみデータの取得が正常に行われたことを表しており、はんだミニチュア疲労試験片用の応力・ひずみ計測システムが構築されたことを示す。

## 34　積層造形技術により創製されるラティス構造体の機械的性質に関する基礎研究

平山明宏

**研究背景**

金属積層造形技術は、従来の加工技術では実現ができなかった複雑な構造体が得られるため革新的製造技術として注目されている。なかでも、単位格子が周期的に並んだラティス構造体は、同じ強度でも軽量化が可能になるため、航空機用などで盛んに検討されている。本研究では、有限要素解析を用いて種々のラティス構造体のパラメータと強度の関係について検証した。また、実際にラティス構造体を造形して圧縮試験を行い、その機械的性質について評価した。

**研究成果**

ラティスの単位格子を構成する格子の長さ、腕の直径を変化させたラティス構造体の強度と質量比率の関係について有限要素解析により検証した結果を図 1 に示す。図中の(a)、(b)は、検証したラティス構造の基本格子の構造（BCC 構造)、ラティス構造体のモデルの一例である。ラティス構造体の強度は格子の長さ、腕の直径に関わらず質量比率に依存しており、質量比率が大きくなると指数関数的に増加することがわかる。また、図 2 に示す質量比率が同じとなるラティス構造体を造形して圧縮試験を実施した結果、いずれも破壊荷重は約 2 kN となり、解析結果の傾向と一致した。

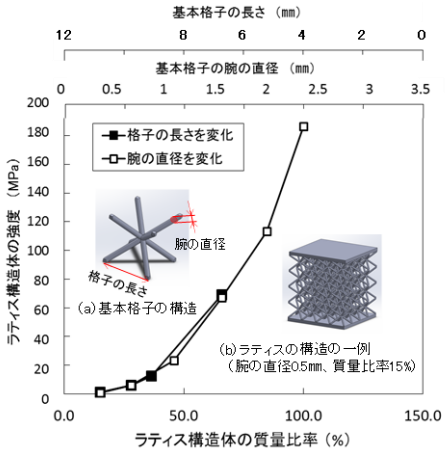



図 1　ラティス構造体の質量比率と強度の関係

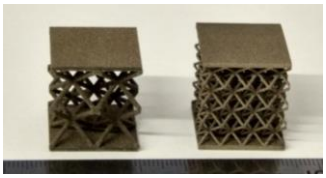


図 2　造形したラティス構造体（質量比率 15%）

## 35　レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究　―はめあい寸法差を変えた異種材料嵌合―

岸本　正

**研究背景**

以前の研究において、軸と軸を継ぐ新しい技術としてレーザ加熱を利用した嵌合技術を提案し、嵌合部のはめあい寸法差を 0.030mm として、内径 12.010mm のステンレス鋼(SUS304)管と直径 11.980mm の炭素鋼(S45C)棒を用いて、50mm 重ねた嵌合部にレーザ加熱を複数回行った。その結果、レーザ加熱を 2 回行った試験片の最大引張荷重は、ステンレス鋼管の最大引張荷重と同等であった。そこで、はめあい寸法差を変えてレーザ加熱を 1 回行い、試験片の最大引張荷重が、ステンレス鋼管の最大引張荷重と同等になるはめあい寸法差を明らかにする。

**研究成果**

試験片において、ステンレス鋼管の 50mm の嵌合部から 50mm の距離の点を一方の標点とし、炭素鋼棒の嵌合部から 50mm の距離の点をもう一方の標点とし、標点間距離 150mm として、引張速度 1mm/min で引張試験を行った。図 1 にはめあい寸法差を変えて嵌合した試験片について、標点間伸びと引張荷重との関係を示す。この図より、寸法差 0.030mm、0.020mm、0.015mm、0.010mm ならびに 0.005mm で嵌合した試験片は、最大引張荷重 23.3kN、47.4kN、81.8kN、69.4kN ならびに 61.0kN に達した後、嵌合部が滑りながら引張荷重が小さくなり抜けた。ステンレス鋼管ならびに炭素鋼棒の最大引張荷重は、83.0kN ならびに 86.3kN であった。はめあい寸法差 0.015mm で嵌合した試験片の最大引張荷重は、ステンレス鋼管の最大引張荷重と同等である。

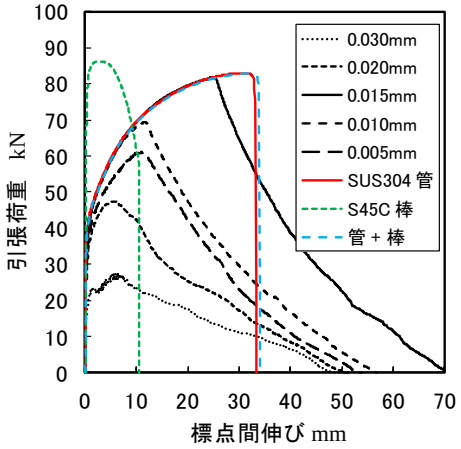



図 1　標点間伸びと引張荷重

## 36　伝導エミッション測定のサイト間の相関性に関する技術調査

中里一茂

**研究背景**

伝導エミッション測定は電子機器等の電源ラインを通じて放出されたノイズを計測する試験である。弊所での試験において設備の利用状況が非常に多く、利用者は他の測定サイトで試験を行う場合がある。その際、同じ条件でも測定値が異なると指摘された事例がある。その原因を解明するため弊所と独立地方行政法人大阪産業技術研究所で同じ発振器を用いた伝導エミッションの測定を行い、測定値の差異を確認することで、相関性に関する調査を行った。

**研究成果**

発振器としてコムジェネレータ（CGC-510 COM-POWER 製）を用い、伝導エミッション測定に使用される疑似電源回路網に発振器を直結した場合、長さ 0.8mのケーブルを介して接続した場合、2.5mのケーブルを 0.4m幅で束ねたものに接続した場合の測定を行った。結果を表１に示す。

表１　伝導エミッションの測定結果

| 周波数（MHz） | 発振器直結 | | | ケーブル長：0．8m | | | ケーブル長：2．5m | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 測定値 兵庫（dBuV） | 測定値 大阪（dBuV） | 測定値の差 | 測定値 兵庫（dBuV） | 測定値 大阪（dBuV） | 測定値の差 | 測定値 兵庫（dBuV） | 測定値 大阪（dBuV） | 測定値の差 |
| 0.2 | 65.0 | 64.7 | 0.3 | 64.0 | 64.6 | −0.6 | 65.2 | 64.7 | 0.5 |
| 0.3 | 71.1 | 70.7 | 0.4 | 70.1 | 70.7 | −0.6 | 70.9 | 70.7 | 0.2 |
| 0.5 | 67.4 | 66.9 | 0.5 | 66.4 | 66.9 | −0.5 | 67.2 | 67.0 | 0.2 |
| 1 | 53.3 | 53.0 | 0.3 | 52.2 | 53.1 | −0.9 | 53.4 | 53.2 | 0.2 |
| 2 | 48.1 | 48.1 | 0.0 | 46.5 | 48.0 | −1.5 | 48.5 | 48.2 | 0.3 |
| 3 | 45.8 | 45.7 | 0.1 | 44.0 | 45.6 | −1.6 | 46.0 | 46.2 | −0.2 |
| 5 | 43.8 | 43.7 | 0.1 | 42.1 | 43.8 | −1.7 | 44.7 | 43.8 | 0.9 |
| 10 | 42.8 | 42.8 | 0.0 | 41.8 | 42.9 | −1.1 | 44.4 | 44.7 | −0.3 |
| 20 | 42.9 | 42.6 | 0.3 | 42.2 | 43.9 | −1.7 | 42.0 | 41.4 | 0.6 |
| 30 | 43.5 | 43.8 | −0.3 | 43.3 | 45.6 | −1.3 | 43.4 | 42.9 | 0.5 |

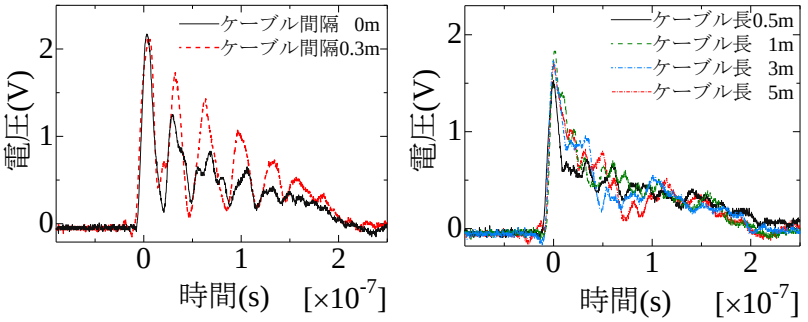
今回の測定で、直結とケーブル長 2.5mの場合、サイト間でほぼ同じ結果が得られ、ケーブル長 0.8mの場合で周波数によりやや弊所が小さい測定値になった。これらの結果によりサイト間の相関性を把握することができた。

## 37　パルス性雑音試験の測定パラメータの影響に関する調査研究

奥田一郎，松本哲也，中里一茂

**研究背景**

電子機器の耐雑音性能試験のうち、電気的ファーストトランジェント・バースト（EFT/B）試験並びに雷サージ試験では、ケーブル長等のパラメータが規格で定められているが、実際にはそれからはずれた状況で試験を行うことも多い。そこでケーブルの長さ、束ね方を変えてパルス性雑音の出力を比較することでこれらパラメータが及ぼす影響を評価した。




(a) ケーブル間隔（0m，0.3m）　(b) ケーブル長（0.5m～5m）

図１　EFT/B 試験のケーブル端末の出力波形

**研究成果**

EFT/B 試験装置に屋内配線用ビニール絶縁ケーブルを 0m と 0.3m の間隔で平行に並べて接続し、規格で定められているピーク電圧 4kV の単一パルスを印加した。オシロスコープでケーブル端末の出力波形を測定し、ケーブルの間隔が広がると波形の乱れがより大きくなることを確認した（図１a）。次に、3P 電源ケーブルの長さを変え、ケーブル端末の出力波形を測定した。ケーブル長の増加に伴いパルス波形の立ち下がり時間が遅れ、ケーブル長 5m で半値幅 50ns をオーバした（図１b）。雷サージ試験は上記装置で規格のサージ波を印加したが、ケーブルの長さ、束ね方の影響は見られなかった。

## 38　繊維表面の高倍率観察による鑑別の検討

佐伯　靖

**研究背景**

近年、繊維業界では差別化をはかるため、リヨセル（指定外繊維）等の従来のJISの繊維鑑別では判別困難なセルロース繊維が多く使用されている。これらの繊維鑑別は、企業が品質管理を行う上で重要な課題である。そこで、これらの再生セルロースやセルロース系半合成繊維等について、走査電子顕微鏡による高倍率での繊維表面観察による鑑別の検討を行った。

**研究成果**

表１に示すように再生セルロースにおいては、キュプラは走査電子顕微鏡（無蒸着、低加速電圧）で識別可能な微細な凹凸が観察されたが、ジアセテートとトリアセテートの識別は困難であった。

表１　走査電子顕微鏡による繊維表面観察結果

| 繊維の種類 | | 白金・パラジウム蒸着<br>加速電圧6kV、5000倍 | 無蒸着<br>加速電圧1kV、5000倍 |
|---|---|---|---|
| 再生セルロース | ポリノジック | 表面はなめらかである | 表面はなめらかである |
| | キュプラ | 表面に微細な凹凸がある | 表面に微細な凹凸がある |
| | リヨセル | 表面はなめらかである | 表面はなめらかである |
| 半合成繊維 | ジアセテート | 表面に1～２本の線条がある | 表面に1～２本の線条がある |
| | トリアセテート | 表面に1～２本の線条がある | 表面に1～２本の線条がある |

## 39　糸張力と糸径の相関に関する予備調査

東山幸央

**研究背景**

繊維材料である糸は、その特性上張力の変化により糸の直径が変化するため、糸の太さを表すのに、長さ（mm やμm）ではなく「番手」や「デニール」等の単位が用いられる。糸に掛かる張力と糸の直径との相関が正確に分かれば、カバーファクター等の計算においても、より詳細な解析が期待できるため、本研究では糸に掛かる張力と実際の糸径を測定し、両者の相関について検討した。

**研究成果**

引張試験条件は速度：100mm/min、チャック間距離：200mm とした。綿糸側面から動画撮影し、引張開始後１秒毎の静止画像を取り込み、幅方向のピクセル数から糸の太さを算出した。静止画像そのものではピントのずれや毛羽の形状等で幅測定が困難なものがあったため、二値化処理を行って境界面を確定させた。

各番手の伸び率と糸径との関係を図１に示す。5%の伸び率に対して 20 から 30%の糸径減少が見られ、単糸の方が双糸よりも減少率が少ない傾向が確認できた。単糸の方が毛羽が多いため、実際の糸径より若干太く計測されていると考えられる。

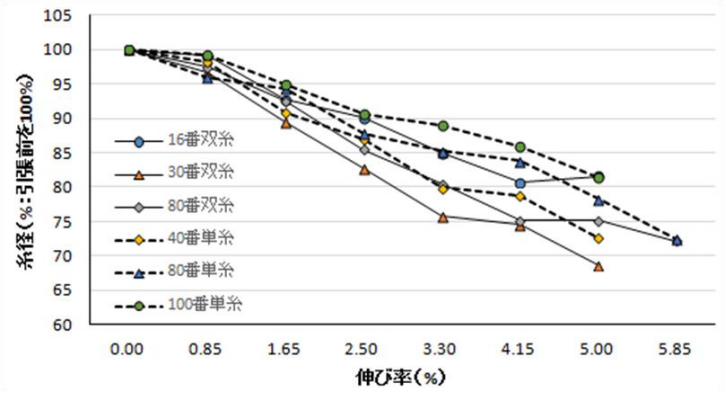



図１　伸び率と糸径との関係

## 40　天然植物繊維の産業利用に関する研究―綿繊維による補強に関する研究―

礒野禎三

**研究背景**

現在では $CO_2$ の排出量を削減するため、再生可能な天然植物資源の使用が求められている。そのため、綿糸を活用するために特性の改善について検討を行ってきたが、綿糸は非常に高次の構造を持ち応力集中を起こしやすく、工業材料として使用できるレベルには達しなかった。そこで、綿糸をフィブリル化して応力集中を起こしにくくし、さらに、プラスチック材料との複合化について検討を行っている。本年度は、綿織物とポリプロピレン（PP）シートとの複合化過程で、フィブリル化と分散混合する方法について検討した。

**研究成果**

図１に示すように、ポリプロピレンシートはロール加工で延伸できる。そこで、PP シートと綿布を重ね合わせて、ロール加工することによるフィブリル化を試みた。

ロール温度を、80～140 ℃ で実験を行った結果、90 ℃ 以上で延伸された。綿布は延伸され、延伸方向の綿糸は破断されたが、均一ではなく数本おきに破断された。この原因としては、綿布と PP シートが密着しなかったため、均一に力が掛からなかったためと考えられる。そこで、予め綿布と PP シートを加熱下で加圧し密着させることを試みたが、手で簡単にはがれ充分に圧着することができなかった。次に、密着性を改善するための綿布の化学処理として、非フッ素系撥水剤ラクガード NOF の処理を試みたが、綿布と PP シートの密着性の改善することができなかった。

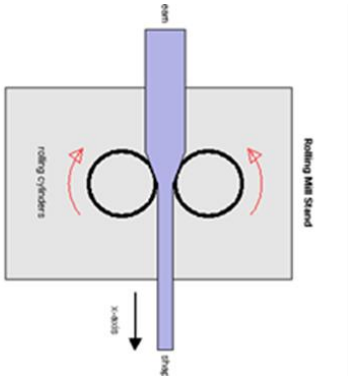


図１　ロール加工

今後、PP シートとの密着性を改善できる化学処理について検討を行う予定である。

## 41　レザー硬度調節方法の研究

西森昭人

**研究背景**

薄く漉かれた革では硬さや強度が不足するので、製品加工時に芯材を裏側に貼ることが一般的である。しかし、芯材と革に接着剤を塗って張り合わせる工程が追加となる。そこで、芯材の代わりに樹脂を塗って硬さを確保する方法を検討した。

**研究成果**

硬さはガーレー式剛軟度試験機を用いて剛軟度によって評価した。1 mm に漉いた革に、酢酸ビニル樹脂・ウレタン樹脂・エポキシ樹脂を塗って、乾燥後の厚さと剛軟度を測定した。比較のために使用した芯材（BONTEX47）は、弾性重合体を浸み込ませたセルロース繊維製品である。樹脂の厚さと剛軟度の関係を図１に示す。厚さと剛軟度は良好な比例関係になっていることが、図１から読み取れる。エポキシ以外では柔らかすぎて、製品加工に必要な剛軟度を得るには樹脂が厚くなりすぎて実用的ではなかった。一方、エポキシは芯材の厚さ以下で同等以上の剛軟度が得られることが分かった。

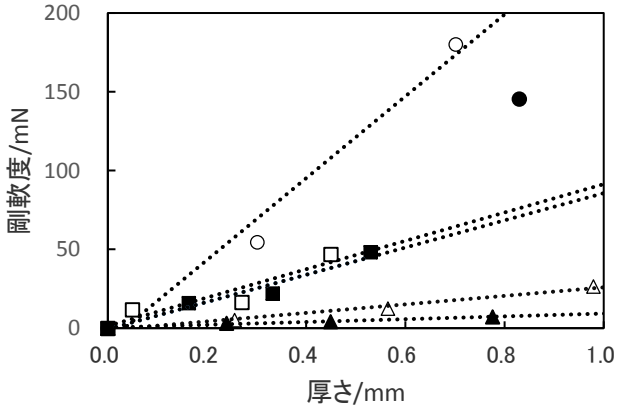



図１　樹脂および芯材の厚さと剛軟度

○：エポキシ　　●：芯材（BONTEX47）
□：酢酸ビニル（カウンターセメント）
■：酢酸ビニル（木工用ボンド）
△：ウレタン（ハード）　▲：ウレタン（ソフト）

所在地
（兵庫県立工業技術センター）
〒654-0037　神戸市須磨区行平町3丁目1-12　TEL (078) 731-4033　FAX (078) 735-7845
（兵庫県立工業技術センター 繊維工業技術支援センター）
〒677-0054　西脇市野村町1790-496　TEL (0795) 22-2041　FAX (0795) 22-3671
（兵庫県立工業技術センター 皮革工業技術支援センター）
〒670-0811　姫路市野里3　TEL (079) 282-2290　FAX (079) 222-9043

兵庫県立工業技術センター研究報告　第27号

（平成３０年版）

平成３０年１０月１日　発行
発行所　兵庫県立工業技術センター
〒654-0037　神戸市須磨区行平町３丁目１－１２

３０産Ⓣ１－００３Ａ４