

Research Reports of Nagoya
Municipal Industrial Research Institute

ISSN 0369-3333
CODEN:NASKAR

名古屋市工業研究所
研究報告
No.101

2 0 1 6

名古屋市工業研究所

名古屋市工業研究所 研究報告

No. 101 (平成 28 年)

目次

論文

1. プラズマ援用による Zn^{2+} 含有アルカリ水溶液からの $Zn(OH)_2$ と ZnO の化学合成
..... 山口浩一 1
2. CFRP 表面における疲労損傷の観察
..... 深谷聡、児島澄人、丹羽淳、二村道也 6
3. 数種の試料の共同分析結果 (第 37 報)
..... 大橋芳明、酒井光生、野々部恵美子 10
4. セルロース (ナノセルロース) の熱分解性
..... 高木康雄 16
5. ポリ乳酸用の新規造核剤
..... 石垣友三、小田三都郎、高木康雄、林英樹、山中基資、村瀬由明、高橋敏次 20
6. リモナイトの共同分析結果および強熱減量測定条件についての考察
..... 野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、小野さとみ 24
7. 無機系排水からの有価金属回収
..... 木下武彦、柴田信行、野々部恵美子、小野さとみ 30

技術ノート

1. ナノ・マイクロ領域のマルチスケール表面処理技術に関する研究
..... 八木橋信 35
2. 環境浄化を目的とした新規高性能炭素複合酸化チタン光触媒の開発
..... 川瀬聡、林朋子、小野さとみ 37
3. 溶媒抽出法の有機相中へのイオン交換樹脂の導入とネオジムとジスプロシウム分離への応用
..... 柴田信行、市野良一 39
4. メチレンブルー分解試験による酸化チタン粉体の光触媒活性評価
..... 林朋子、小野さとみ 41
5. リン酸塩と水酸化アルミニウムによる飛灰中の鉛の固定化
..... 林朋子 43

既発表論文抄録

1. CMC/多孔質樹脂複合材からなる柔軟触覚センサ材料
..... 吉村圭二郎、中野万敬、菱川幸雄 45
2. ひまし硬化油と脂肪酸との混合物を用いた超はっ水表面作製におけるゲル化と結晶化の重要性
..... 中野万敬、伊藤辰哉、尾之内千夫、山中基資、秋田重人 46
3. 日本で最初に発行された手彫切手のインキ中の顔料分析
..... 荒木修喜、近藤瑛美、柴田智大、横田雄士、鈴木希奈、平下恒久、山口浩一、
松本宏紀、村瀬由明 47
4. アセチレン含有ポリカプロラクトンにおけるアセチレンユニットの顕微ラマン観察
..... 林英樹、鳴尾泰希、福田徳生、原田征、二村道也、尾之内千夫、平野幸治、三宅卓志 48
5. 多官能性イソシアネートによる樹脂と蛍光性添加剤との化学結合生成
..... 林英樹、石垣友三、久野順平、鳴尾泰希、廣田弘記、小川匡之、服部秀樹、妹尾洋、
尾之内千夫、小田三都郎 49

特許抄録

1. 微粒子分散方法及び分散物
..... 伊藤美智子、浅見悦男、高島成剛、青木猛、山口浩一、村瀬由明、浅野浩志、岡真佐人 50
2. 路面画像処理システムおよび路面画像処理方法
..... 黒宮明、及川正義 51

Research Reports
of
Nagoya Municipal
Industrial Research Institute

No. 101 (2016)

CONTENTS

Papers

1. Plasma Induced Chemical Synthesis of $Zn(OH)_2$ and ZnO from Alkaline Aqueous Solutions Containing Zn^{2+}
..... Koichi YAMAGUCHI 1
2. Observation of Fatigue Damages for a CFRP Surface
..... Satoshi FUKAYA, Sumito KOJIMA, Atsushi NIWA and Michinari FUTAMURA 6
3. Result of Co-operative Analysis (Part 37)
..... Yoshiaki OHASHI, Mitsuo SAKAI and Emiko NONOBE 10
4. Thermal-degradability of Cellulose (Nano-cellulose)
..... Yasuo TAKAGI 16
5. Novel Nucleating Agent for Poly (Lactic Acid)
..... Yuzo ISHIGAKI, Mitsuo ODA, Yasuo TAKAGI, Hideki HAYASHI,
Motoshi YAMANAKA, Yoshiaki MURASE and Koji TAKAHASHI 20
6. Results of Co-operative Analysis of Limonite and Study of Analytical Condition of Ignition Loss
..... Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO 24
7. Valuable Metal Recovery from Effluent of Inorganic System
..... Takehiko KINOSHITA, Emiko NONOBE, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO 30

Technical Note

1. A Study of Nano and Micro Surface Treatments
..... Makoto YAGIHASHI 35
2. Development of Carbon Compositated TiO_2 Photocatalyst for Environmental Cleanup
..... Satoru KAWASE, Tomoko HAYASHI and Satomi ONO 37
3. Introduction of Ion Exchange Resin into Organic Phase in Solvent Extraction and Application to Separation of Dy/Nd
..... Nobuyuki SHIBATA and Ryoichi ICHINO 39
4. Evaluation of the Photocatalytic Activity of Titanium Oxide Powders by Methylene Blue Decomposition Test
..... Tomoko HAYASHI and Satomi ONO 41
5. Immobilization of Lead in Fly Ash by Phosphate and Aluminum Hydroxide
..... Tomoko HAYASHI 43

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. Flexible Tactile Sensor Materials Based on Carbon Microcoil/Silicone-rubber Porous Composites
..... Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO and Yukio HISHIKAWA 45
2. Importance of Gelation and Crystallization for Producing Superhydrophobic Surfaces from Mixtures of Hydrogenated Castor Oil and Fatty Acids
..... Kazunori NAKANO, Tatsuya Ito, Yukio Onouchi,
..... Motoshi YAMANAKA and Shigendo AKITA 46
3. Analysis of Pigments in the Printing Inks of the First Japanese Postage Stamps, the Hand-Engraved Issues
..... Shuki ARAKI, Emi KONDO, Tomohiro SHIBATA, Takeshi YOKOTA, Marena SUZUKI,
..... Tsunehisa HIRASHITA, Koichi YAMAGUCHI, Hiroki MATSUMOTO and Yoshiaki MURASE 47
4. Observation of Distribution of Acetylene Unit in Poly (ϵ -caprolactone) Moldings by Micro-Raman Spectroscopy
..... Hideki HAYASHI, Taiki NARUO, Norio FUKUDA, Masaki HARADA,
..... Michinari FUTAMURA, Yukio ONOUCHI, Koji HIRANO and Takeshi MIYAKE 48
5. Chemical Bond Formation of Resin and Fluorescent Additive via Multifunctional Isocyanates
..... Hideki HAYASHI, Yuzo ISHIGAKI, Junpei KUNO, Taiki NARUO, Hiroki HIROTA,
..... Tadashi OGAWA, Hideki HATTORI, Hiroshi SENO, Yukio ONOUCHI and Mitsuo ODA 49

Abstracts of Patents

1. Method for Dispersing Fine Particles and Dispersion Thereof
..... Michiko ITO, Etsuo ASAMI, Seigo TAKASHIMA, Takeshi AOKI,
..... Koichi YAMAGUCHI, Yoshiaki MURASE, Hiroyuki ASANO and Masato OKA 50
2. An Imaging System and Method to Inspect Road-Surface
..... Akira KUROMIYA and Masayoshi OIKAWA 51

プラズマ援用による Zn^{2+} 含有アルカリ水溶液からの $Zn(OH)_2$ と ZnO の化学合成

山口 浩一

Plasma Induced Chemical Synthesis of $Zn(OH)_2$ and ZnO from Alkaline Aqueous Solutions Containing Zn^{2+}

Koichi YAMAGUCHI

Abstract: Solution processing combined with a plasma technology has recently attracted many attentions as it provides unique chemical reactions around gas/liquid interface, which opens the way for novel approach to synthesizing functional materials. In this work, synthesis of ZnO via a solution route with an assistance of a nonthermal plasma was examined. A plasma, generated with a high-voltage pulse power source and an Ar gas flow, was applied to alkaline aqueous solutions containing Zn^{2+} stabilized with ethylenediamine (en). Taper-shaped rod-like ZnO particles with wurtzite structure were obtained by the plasma treatment at 80°C , while crystalline $Zn(OH)_2$ with orthorhombic structure was formed at 60°C . It was confirmed that the plasma treatment induced the chemical formation of these zinc compounds, owing to the decomposition of en. The emission from OH radical became stronger and the decomposition rate of en was faster at the higher operating frequency of the high-voltage pulse, indicating that a flexible control of solution chemistry for the synthesis of metal oxides and hydroxides would be possible by the plasma treatment.

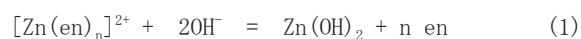
1. 緒言

溶液内あるいは溶液と気相の界面近傍で発生させるプラズマを利用する、いわゆる溶液が関わるプラズマ技術への注目が集まっており、近年その研究開発が盛んになっている。プラズマ発生には Locke ら¹⁾や白藤ら²⁾の総説に示されている方法をはじめとした様々な処理装置や処理方法があり、プラズマにより生成する活性種などを利用した水中有害物質の分解¹⁻⁵⁾、金属ナノ粒子の合成^{6,7)}、ナノカーボンの表面改質⁷⁾、微粒子酸化チタンの水中分散処理⁸⁾などの事例が報告されている。本研究では大気圧プラズマを Zn^{2+} を含む水溶液に照射することで酸化亜鉛 (ZnO) の合成を試みた。

酸化亜鉛 (ZnO) は禁制帯幅 3.3 eV の n 型半導体であり、透明導電体⁹⁾、ガスセンサー¹⁰⁾、バイオセンサー¹¹⁾、色素増感型太陽電池¹²⁾ などの機能性材料としての応用が検討されている。 ZnO 粉体・薄膜の製法は気相法と液相法に大別できるが、後者では常温付近かつ大気圧という環境負荷を抑えた条件で高機能性材料を製造する、いわゆるソフト溶液プロセス¹³⁾が可能である。

溶液プロセスによる ZnO の製法には Zn^{2+} を含む水溶液へのアルカリの添加やヘキサメチレンテトラミン (HMT) を含む Zn^{2+} 塩の溶液を昇温して HMT の加水分解により pH 上昇させる方法¹⁴⁾、 Zn^{2+} を含む中性付近の水溶液で硝酸イオン¹⁵⁾や溶存酸素¹⁶⁾、過酸化水素¹⁷⁾を電気化学的に還元して局所的に pH を上昇させることで ZnO を電極表面上に化学析出させる方法、電気化学的方法の代わりにジメチルアミンボランを用いて硝酸イオンを還元させて化学析出させる方法^{18,19)}などが知られている。

Trindade らは室温付近では安定な Zn^{2+} のエチレンジアミン(en)錯体のアルカリ水溶液を前駆体とし、この溶液を 100°C 以上に昇温することで花状や六角柱状の ZnO 粉体を得ている²⁰⁾。 ZnO 粉体の形成は昇温により式(1)の平衡が右に移動するとともに式(2)のように生成した $Zn(OH)_2$ から水分子が脱離するためと考えられる。



上述したように溶液プロセスによる ZnO の形成では溶液中あるいは溶液内の基板表面近傍の pH を上昇させることで化学平衡を $Zn(OH)_2$ や ZnO の形成へ移動させている。

ここで、安定な Zn^{2+} -en錯体のアルカリ水溶液に対してプラズマを照射し、生成するOHラジカルによりenを分解させれば式(1)の平衡が右に移動し、 Zn^{2+} が沈殿すると考えられる。そこで、気中の電極と前駆体水溶液の液面の間にプラズマを発生させる方法により ZnO の合成を試みた。

2. 実験

2.1 試料

水は Ar ガスバブリングにより脱気処理した純水を使用した。試薬には硝酸亜鉛 6 水和物(キシダ化学)、エチレンジアミン 1 水和物(東京化成工業)、水酸化ナトリウム(米山薬品工業)の特級試薬を用いた。

2.2 プラズマ処理

図 1 にプラズマ処理に用いた実験装置の概略図を示す。前駆体溶液の組成は Zn 濃度 0.02 M ($M=mol/L$)、en濃度 0.1 ~ 0.2 M、NaOH濃度 0~0.1 Mとした。電源にはパルス電源(栗田製作所製、最大出力電圧 7 kV)を使用し、パルス幅は約 1.2 μs 、周波数は特に断りのない場合 5 kHzとした。セパラブルフラスコに前駆体溶液 0.25 Lを入れ、セラミック管(内径 約 3 mm)にArガスを 1 L/minで流しながら白金線(ϕ 0.7 mm)電極に電圧を印加し、電極の先端と液面の間(距離 約 10 mm)にプラズマを発生させた。溶液の温度は恒温水循環装置を用いて制御した。溶液プロセスでは概ね 60 $^{\circ}C$ の条件で ZnO が得られている¹⁴⁾ことを考慮して浴温は 60 $^{\circ}C$ 以上とした。

2.3 評価方法

放電中の発光スペクトルの測定には小型分光器(Stellar-Net 社製 SILVER-Nova、波長分解能 1 nm)を用いた。光ファイバーの先端に集光レンズを取り付け、放電箇所から約 4 cmの距離にレンズを配置してスペクトルを測定した。粉体の XRD 測定は X 線回折装置(リガク製 RINT2500V)により行った。粉体の形状観察には SEM(日立ハイテクノロジー製 S-4800)を用いた。

Zn^{2+} の沈殿率は Zn^{2+} 初濃度を C_0 、溶液中に残存する Zn^{2+} を C_t とすると $(C_0 - C_t)/C_0$ として求めた。 Zn^{2+} 濃度は ICP 発光分光分析装置(SII ナノテクノロジー製 SPS3520)により測定した。処理液をメンブレンフィルター(孔径 0.2 μm)によりろ過し、希硝酸で希釈した溶液を測定に用いた。溶液中のenと分解生成物の濃度はイオンクロマトグラフ(東亜ディーケーケー製 ICA-2000)により測定した。

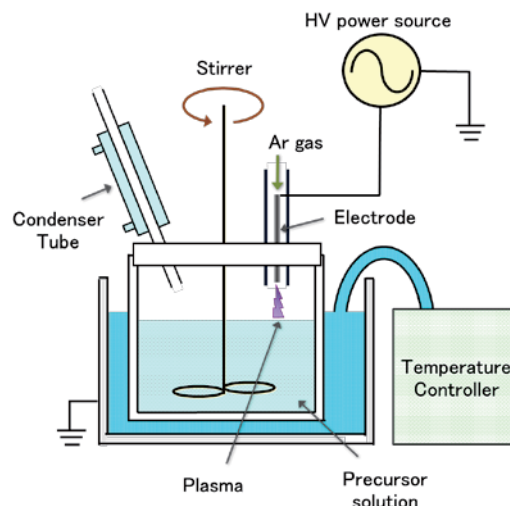


図 1 本研究で用いたプラズマ処理装置の概略図

3. 結果及び考察

3.1 前駆体溶液組成の検討

まず、プラズマ処理を行う前駆体溶液の組成について検討した。硝酸亜鉛濃度を 0.02 M と一定とし、種々の en 濃度と NaOH 濃度の水溶液を調製し、所定温度にて 3 時間熱処理して溶液の安定性を調べた。代表的な条件について溶液の安定性を表 1 に示した。S1 および S4 では熱処理のみで沈殿形成が認められたことから、en 濃度と NaOH 濃度を微調整した S2、S3 および S5 の条件にて溶液が安定であることが確認されたため、これらの前駆体溶液の組成と温度条件にてプラズマ処理を行うこととした。

3.2 沈殿物のキャラクターゼーション

表 1 の S3 および S5 の条件にて 3 時間のプラズマ処理を行ったところ、粉体が得られた。図 2 にこれらの沈殿物の SEM 像を示す。60 $^{\circ}C$ で得られた粉体は 5~10 μm 程度の塊状の粒子であった。これに対し、80 $^{\circ}C$ では幅が数 100 nm で長さが数 μm の棒状の粒子で先端部に向かって細くなっていた。これらの粉体の X 線回折図を図 3 に示す。60 $^{\circ}C$ で得られた粉体は斜方晶 $Zn(OH)_2$ (JCPDS 38-385)、80 $^{\circ}C$ ではウルツ鉱型 ZnO (JCPDS 36-1451) と同定された。

表 1 前駆体溶液の組成と初期 pH および T [$^{\circ}C$] で 3 時間の熱処理後における溶液の安定性

条件	en [M]	NaOH [M]	pH _{ini}	T [$^{\circ}C$]	溶液の安定性
S1	0.10	0.05	12.1	60	×
S2	0.12	0.05	12.1	60	○
S3	0.12	0.06	12.3	60	○
S4	0.16	0.06	12.3	80	×
S5	0.16	0.05	12.2	80	○

[$Zn(NO_3)_2$] = 0.02 M

反応温度による生成物の違いについてはTrindadeらによるZnOの粉体合成²⁰⁾やMuraseらによる化学析出¹⁹⁾、Peulonらによる電気化学的析出¹⁶⁾においても報告されている。生成物の温度依存性の理由としてPeulonらは、より温度が高い条件ではZnOの方がZn(OH)₂に対して熱力学的により安定であることを示している¹⁶⁾。Muraseら¹⁹⁾やPeulonら¹⁶⁾がpH6程度の中性溶液から25℃で作製したZn(OH)₂ではXRD測定において回折ピークが認められておらず非晶質と思われる。それに対して、本法では結晶性の粉体が得られており、Dietrichらもアルカリ性水溶液からZn(OH)₂の結晶性粉体を調製している²¹⁾。また、Muraseらは45℃、Peulonらは50℃で結晶性のZnOを得ているのに対して、本法では60℃の条件でも生成物はZn(OH)₂であった。生成物の結晶性の違いや酸化物が生成する温度が異なる理由は不明であるが、前駆体溶液のpHやZn²⁺の安定化に用いたenが要因と考えられる。

3.3 発光スペクトル測定

図4に浴温度80℃で測定した発光スペクトルとその帰属を示す。波長690~850nmのArによる複数の発光ピークと309nmのOHラジカルによる発光ピークについてはSaraniらによる水分を含むArガス気流の大気圧プラズマジェットでも観測されている²²⁾。OHラジカルによる発光は283nmにも現れている⁴⁾。他にもH_α(656.3nm)やH_β(486.1nm)の発光が見られており、これらの発光は水中でプラズマが発生する水中ストリーマ放電³⁾やマイクロ波励起液中プラズマ⁵⁾、ソリューションプラズマ⁷⁾でも観測されている。これらの水中プラズマでは酸素原子による発光(777nm、845nm)が明瞭に現れているが、図2の発光スペクトルでこれらの酸素原子の発光は認められなかった。前述のSaraniらの大気圧プラズマジェット²²⁾でもこれらの発光はごく微弱であった。そのため、酸素原子の発光現象が異なる点については、プラズマを発生させる雰囲気の違い、すなわち前述の液中プラズマやソリューションプラズマでは水中に生成された水蒸気の気泡内でプラズマを発生させているのに対し、本法ではAr気流中で放電しているためと推定される。

さらに、309nmのOHラジカルの発光強度は周波数の上昇とともに非線形的に強くなっている。同様の挙動はマイクロ波励起液中プラズマにおいても見られており、プラズマ密度の増加によるものと考えられる⁵⁾。このこと

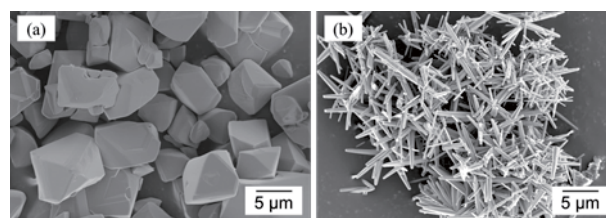


図2 プラズマ処理により得られた粉体のSEM像
前駆体溶液の条件は(a) 表1, S3 (60℃)、(b) 表1, S5 (80℃)、処理時間3h

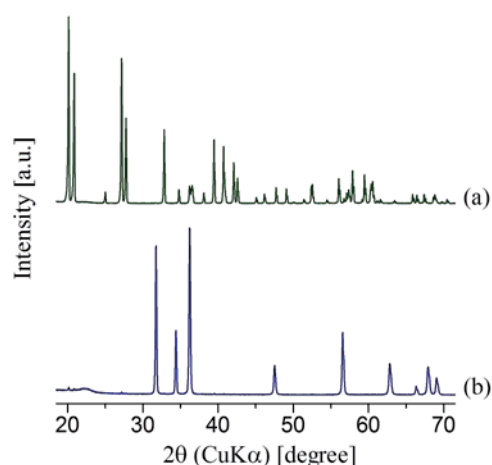


図3 プラズマ処理により得られた粉体のX線回折図
前駆体溶液の条件は(a) 表1, S3 (60℃)、(b) 表1, S5 (80℃)、処理時間3h

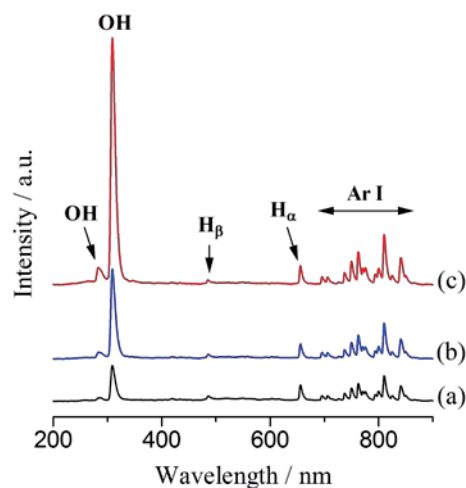


図4 プラズマの発光スペクトル
前駆体溶液の条件は表1, S5 (80℃)
電源の周波数は (a) 1 kHz, (b) 3 kHz, (c) 5 kHz

から、電源の周波数をより高くすれば酸化力の強い活性種であるOHラジカルがより多く生成し、前駆体溶液中のenの分解速度が大きくなることが期待される。

3.4 Zn²⁺沈殿率、en分解量および分解生成物の経時変化

図5に安定な前駆体溶液を用いた場合におけるZn²⁺の沈殿形成率の経時変化を示す。プラズマを照射しない場合にはZn²⁺の沈殿形成が生じていないこと、プラズマ処理によってZn(OH)₂あるいはZnOの沈殿形成が起こることがわかる。図5(a)のS2、S3ではプラズマ処理条件は同じでNaOH濃度がそれぞれ0.05 M、0.06 Mとわずかに異なるが、沈殿形成速度には大きな差が見られた。図5(b)では前駆体溶液の条件は同一でパルス電源の周波数を変化させているが、周波数が高い条件で沈殿速度が大きいことがわかる。また、沈殿形成はプラズマ処理の直後から起こるのではなく、その開始までに誘導期が存在している。これらの沈殿形成速度や誘導期の変化については前駆体溶液の組成ならびにZn(OH)₂あるいはZnOの核形成が起こる臨界過飽和状態に到達するまでに要するen分解量の差が現れていると考えられる。

次に、プラズマ処理後の溶液をイオンクロマトグラフで測定したところ、ギ酸(HCOOH)、亜硝酸イオン(NO₂⁻)、アンモニウムイオン(NH₄⁺)が検出された。図6に80℃の条件におけるenの分解量とHCOOHの生成量を示す。両者ともにプラズマ処理時間とともに増加した。また、enの分解とHCOOHの生成はパルス電源の周波数が高いほど速いことがわかった。イオンクロマトグラフではメチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、シュウ酸が検出可能であるが、プラズマ処理後の溶液からはこれらの化合物は検出されなかった。HCOOHの生成量が炭素換算でen分解量の5%未満であることから、プラズマ処理液中にはイオンクロマトグラフでは検出できないenの分解生成物が含まれていることが推測される。

以上のことから、Zn(OH)₂およびZnOの形成はプラズマ処理によりenが分解し、式(1)のZn²⁺-en錯体の平衡が右に移動することで析出が起こる、プラズマ処理により誘起された化学反応によることが確認された。

3.5 本法による材料合成の展望

前駆体水溶液に大気圧プラズマを照射して材料を合成の利点は何であろうか。単なる粉体の量産では従来の均一沈殿法などによる方法と比較してメリットは無いが、薄膜の形成を含めた材料の表面改質あるいは特殊形状を有する粉体調製という観点では有効な手段となり得る可能性がある。薄膜の形成を例に挙げると、溶液中の均一

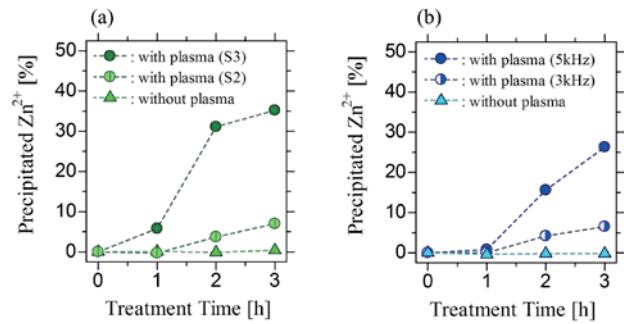


図5 Zn²⁺沈殿率の経時変化

前駆体溶液の条件は(a) 表1, S2およびS3 (60 °C)、
(b) 表1, S5 (80 °C)

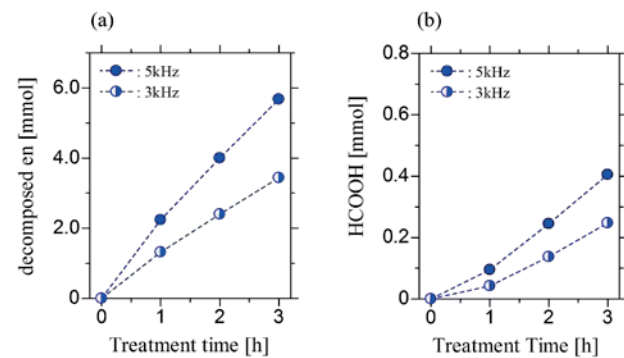


図6 (a) en分解量と(b) ギ酸生成量の経時変化
前駆体溶液の条件は(a) (b)ともに表1, S5 (80 °C)

沈殿反応を利用する化学析出法では浸漬した基板の表面上で製膜が行われるため、大面積の薄膜形成が可能であるが、溶液全体で沈殿形成が起こるために前駆体溶液の再利用は基本的には不可である。また、電気化学反応を利用する方法では溶液の繰り返し使用が可能であるが、基板表面には導電性を有する必要があるという制約がある。本法ではプラズマのパルス電源の周波数により溶液中の沈殿形成速度を変化させる。そのため、溶液中の化学反応による固体の過飽和度をプラズマ処理条件により制御し、金属の無電解めっきのように溶液中に浸漬した基板表面上に選択的に固体が析出可能な環境が実現できれば、溶液中の前駆体成分を有効に利用した薄膜等の材料合成が可能になるものと期待される。

また、形状制御の観点では、プラズマ処理中のOHラジカルによる発光の利用が考えられる。ZnOなどのn型金属酸化物半導体では禁制帯幅以上のエネルギーの光を照射すると表面に電子-正孔対が生成し、多くの金属酸化物ではこの正孔により半導体自身が酸化されることで溶解が

起こる。この光エッチングと呼ばれる現象により半導体微粒子の粒径制御²³⁾や半導体表面に特徴的な微細表面構造の形成^{24, 25)}が可能である。OHラジカルの発光(309 nm = 4.0 eV)はZnOの励起に十分であり、プラズマの照射方法の改良などによって溶液中の粒子に対する表面形状付与や形状の制御などの展開が想定される。

4. 結論

エチレンジアミン(en)で安定化したZn²⁺のアルカリ性水溶液を前駆体溶液として用い、大気圧プラズマ処理によるZnOの合成を試みた結果、以下のことが分かった。

- ・プラズマ処理によりenが分解することで溶液中のZn²⁺の沈殿形成反応が誘起される。
- ・生成物には温度依存性があり、浴温 60 °Cでは斜方晶のZn(OH)₂、80 °Cではウルツ鉱型のZnOが得られる。
- ・パルス電源の周波数が高いほど OH ラジカルの発光強度が大きくなり、en の分解が速く進行する。

溶液への大気圧プラズマ処理は溶液プロセスによる材料合成における新たな制御因子となりうることを示され、プラズマを利用したソフト溶液プロセスに繋がることを期待される。今後の課題としては、プラズマ処理によるen分解による中間生成物の追跡、en以外の錯化剤の使用など前駆体溶液成分の検討、導電性 ZnO 薄膜形成を指向した Al 等のドーピングなどが挙げられる。

謝辞

本研究は公益財団法人内藤科学技術振興財団の平成26年度の研究助成を受けて実施しました。また、SEM観察では名古屋市工業研究所の加藤雅章博士にご協力いただきました。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffman and J. -S. Chang: *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 [3], pp. 882-905 (2006).
- 2) 白藤立, 齋藤永広, 高井治, 柘久保文嘉, 安岡康一, 金子俊郎, 石島達夫, 高橋憲司, 竹内希, 白井直機: *表面科学* 34 [10], pp. 547-552 (2013).
- 3) 佐藤正之: *応用物理* 69 [3], pp. 301-304 (2000).
- 4) 安岡康一, 前原常弘, 佐藤正之: *J. Plasma Fusion Res.* 84 [10], pp. 679-684 (2008).

- 5) T. Ishijima, H. Hotta and H. Sugai: *Appl. Phys. Lett.* 91, 121501 (2007).
- 6) 白井直機, 柘久保文嘉: *機能材料* 34 [10], pp. 4-9 (2014).
- 7) 簾智仁, 上野智永, 齋藤永宏: *J. MMIJ* 132 [2], pp. 47-52 (2016).
- 8) 山口浩一, 伊藤美智子, 高島成剛, 岡真佐人, 浅野浩志: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 88 [3], pp. 73-77 (2015).
- 9) H. Hargendorfer, K. Lienau, S. Nishiwaki, C. M. Fella, L. Kranz, A. R. Uhl, D. Jaeger, L. Luo, C. Gretener, S. Buecheler, Y. E. Romanyuk and A. N. Tiwari: *Adv. Mater.* 26 [4], pp. 632-636 (2014).
- 10) 齋藤紀子: *粉体および粉末冶金* 61 [9], pp. 443-447 (2014).
- 11) 尾形健一, 土橋秀章, 小池一步, 佐々誠彦, 井上正嵩, 矢野満明: *材料* 60 [11], pp. 976-982 (2011).
- 12) H. Minoura and T. Yoshida, *Electrochemistry* 76 [2], pp. 109-117 (2008).
- 13) 吉村昌弘: *資源と素材* 116 [8], pp. 649-655 (2000).
- 14) T. Kawano and H. Imai: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 118 [11], pp. 969-976 (2010) and references cited therein.
- 15) M. Izaki and T. Omi: *Appl. Phys. Lett.* 68 [17], pp. 2439-2440 (1996).
- 16) S. Peulon and D. Lincot: *J. Electrochem. Soc.* 145 [3], pp. 864-874 (1998).
- 17) T. Pauporté and D. Lincot: *J. Electrochem. Soc.* 148, pp. C310-C314 (2001).
- 18) M. Izaki and T. Omi: *J. Electrochem. Soc.* 144 [1], pp. L3-L5 (1997).
- 19) K. Murase, H. Tada, T. Shinagawa, M. Izaki and Y. Awakura: *J. Electrochem. Soc.* 153 [11], pp. C735-C740 (2006).
- 20) T. Trindade, J. D. Pedrosa de Jesus and P. O' Brien: *J. Mater. Chem.* 4 [10], pp. 1611-1617 (1994).
- 21) H. G. Dietrich and J. Johnston: *J. Am. Chem. Soc.* 49 [6], pp. 1419-1431 (1927).
- 22) A. Sarani, A. Y. Nikiforov and C. Leys: *Phys. Plasmas* 17, 063504 (2010).
- 23) T. Torimoto, M. Tada, M. Dai, T. Kameyama, S. Suzuki and S. Kuwabata: *J. Phys. Chem. C* 116 [41], pp. 21895-21902 (2012).
- 24) 杉浦隆, 箕浦秀樹: *表面技術* 57 [3], pp. 176-180 (2006).
- 25) H. Irie, K. Obata, T. Shibata and K. Hashimoto: *Electrochemistry* 76 [2], pp. 171-174 (2008).

CFRP表面における疲労損傷の観察

深谷 聡、児島 澄人、丹羽 淳、二村 道也

Observation of Fatigue Damages for a CFRP Surface

Satoshi FUKAYA, Sumito KOJIMA, Atsushi NIWA and Michinari FUTAMURA

Abstract : The purpose of this study is to make observations of the behavior of fatigue damages at a carbon fiber reinforced plastics (CFRP) surface. Generally, Ultrasonic Test (UT) and X-ray Test are used for CFRP inspection. However, it has been known that inspections of CFRP surface with UT are a task of extreme difficulty. So, we applied Fluorescent Penetrant Test to a woven CFRP surface with fatigue damages. As the result, matrix crack called transverse crack and splitting are detected during the cyclic tensile test.

1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は軽くて強いという特徴を有していることから近年、航空機やスポーツ用品等に多く使用されている。それに伴いCFRPの損傷の発生及び進展挙動についての研究も盛んに行われている^{1)~6)}。その観察方法として主に超音波探傷試験や軟X線透過試験が用いられているが、CFRP表面損傷の観察を行うには超音波探傷試験ではその特性上困難であったり、軟X線透過試験のような大がかりな装置が必要である。一方で、星ら⁷⁾はCFRPの表面損傷の観察に安価かつ簡便な非破壊試験の一つである浸透探傷試験を適用した報告を行っている。彼らの報告では、衝撃で生じた目視では検出できないCFRP表面の微小クラックの観察に浸透探傷試験を用いている。しかしながら、CFRP表面の疲労損傷についての言及はされていない。そこで、本研究は引張り繰り返し試験により平織りCFRP表面に疲労損傷を生じさせ、観察方法として浸透探傷試験を用い、繰り返し応力場での表面損傷の発生及び挙動の把握を試みた。

2. 試験方法

2.1 試験片

東邦テナックス(株)製の熱硬化性平織りプリプレグ(#112)/エポキシ樹脂を繊維束方向が引張り荷重方向に対して 0° 及び 90° となるように5プライ積層し、CFRP積層板を作製した。成形条件は、圧縮成形圧力0.4MPa、成形温度 130°C 、成形時間約2時間とした。試験片は、上記CFRP積層板より切り出し、応力集中部を設けるため

に切り欠きを付けた。切り欠き部は直径 $\phi 1$ のエンドミルでフライス加工をし、最小断面幅は6.6mmとした(図1)。

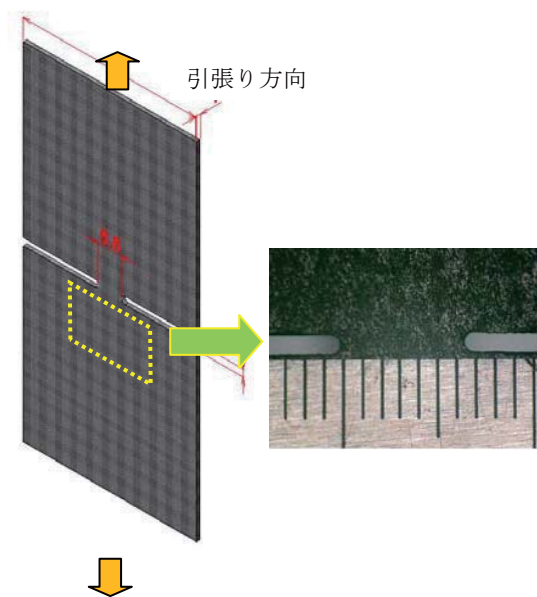


図1 引張り繰り返し試験片の形状

2.2 浸透探傷試験

本研究では、試験片の欠陥部分に蛍光剤を浸透させ、紫外線を照射して欠陥の位置を把握する蛍光浸透探傷試験を用いて疲労損傷の観察を行った。試験手順を図2に示す。浸透処理は栄進化学(株)製のF-4A-WEプラスを用い約5分間、気温約 20°C で放置した。観察時の撮影は光学顕微鏡に取り付けたデジタルカメラを用いた。その際

紫外線ランプ（波長 365 nm）を照射させながら試験体面の紫外線強度が $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 前後となるように留意し、紫外線照射時間は一度の観察につき 5 分以内とした。



図 2 本研究における蛍光浸透探傷試験の手順

2.3 引張り繰り返し試験

試験は万能試験機（インストロン 4505 型）を用いた。引張り繰り返し試験は、0～3000 サイクルまでは浸透探傷試験による疲労損傷の検出を目的とし、2.0 kN の引張り繰り返し荷重を加えた。

3000 サイクル以上は疲労損傷の進展の様子を観察することを目的とし、表 1 のとおり引張り繰り返し荷重値を順次上げて加速試験を行った。

試験速度は 5 mm/min で行い、任意のサイクル数で試験を一時停止して浸透探傷試験を行い、試験片表面損傷の観察を行った。

表 1 サイクル数と引張り繰り返し荷重値

サイクル数(回数)	荷重値(kN)
1～3000	2.0
3001～5000	3.0
5001～6000	4.0
6001～7000	4.5
7001～8000	5.0
8001～9000	5.2
9001～9101	5.5

3. 試験結果及び考察

3.1 切り欠き部の観察

切り欠き部の光学顕微鏡による画像を左に、浸透探傷試験を行った後の顕微鏡画像を右に示す（図 3～図 11）。本研究で作製、使用した CFRP は平織りの板であり、 0° 及び 90° の繊維束で構成された格子状の模様が確認で

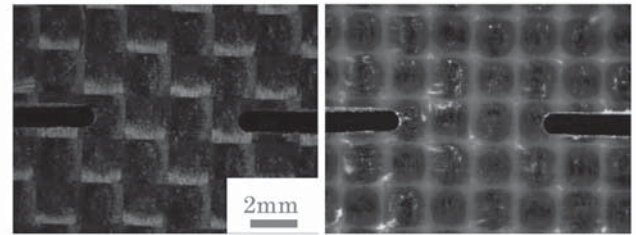


図 3 初期状態

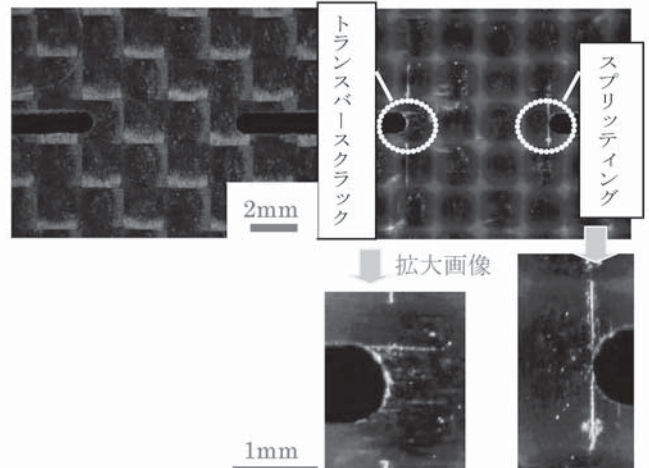


図 4 100 サイクル

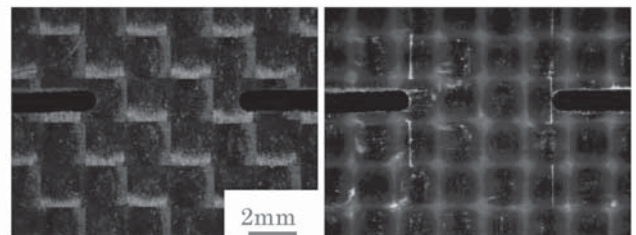


図 5 2000 サイクル

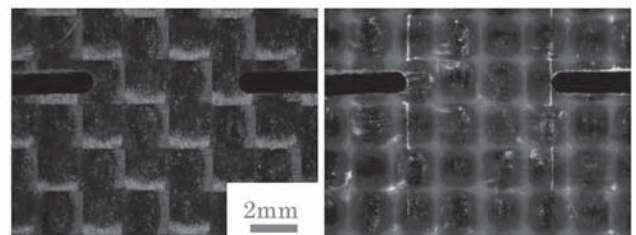


図 6 3000 サイクル

きる。蛍光浸透探傷試験を行うことでその格子模様とは異なる鋭い蛍光線が確認でき、そこを拡大すると表面クラックであると分かった。

3.1.1 3000 サイクルまでの表面検証

繰り返し試験 100 サイクル(図 4)で切り欠き部の先端から引張り荷重方向と平行なクラックであるスプリットイングや引張り荷重方向と垂直なクラックであるトランスバースクラックが発生している。その後、サイクル数が多くなるにつれスプリットイングが引張り方向に進展

している様子が視認でき、CFRP 表面損傷の検出に蛍光浸透探傷試験が有効であると分かった。

3.1.2 3000 サイクル以上の表面検証

図7のように負荷荷重値を増すとスプリットイングが 0° 繊維束内を進展していく様子が確認できる。また、図8のように、トランスバースクラックも 90° 繊維束内において多数発生した。

さらに荷重を上げ、5500 サイクルに達するとスプリッ

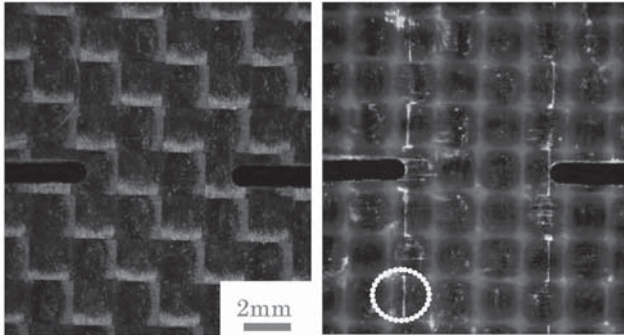


図7 4000 サイクル

ティングとトランスバースクラックが交差し合う境界部で表層剥離が生じた。

その後、6250 サイクルでは図10のように、切り欠き中央部のスプリットイングが存在しない 90° 繊維束部においてもトランスバースクラックが発生し、9101 サイクルで破断した。

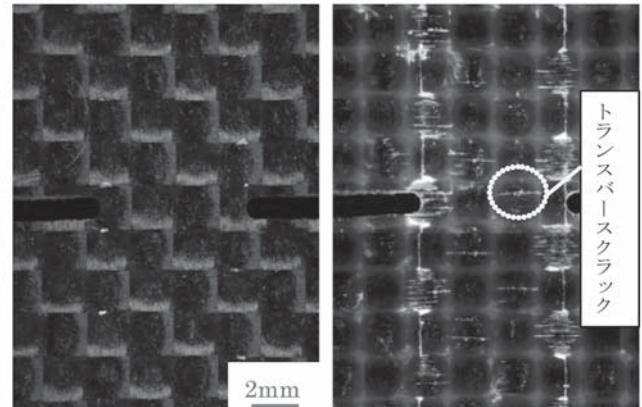


図10 6250 サイクル

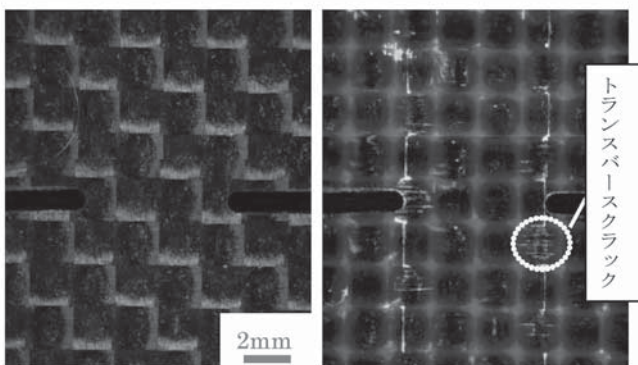


図8 5000 サイクル

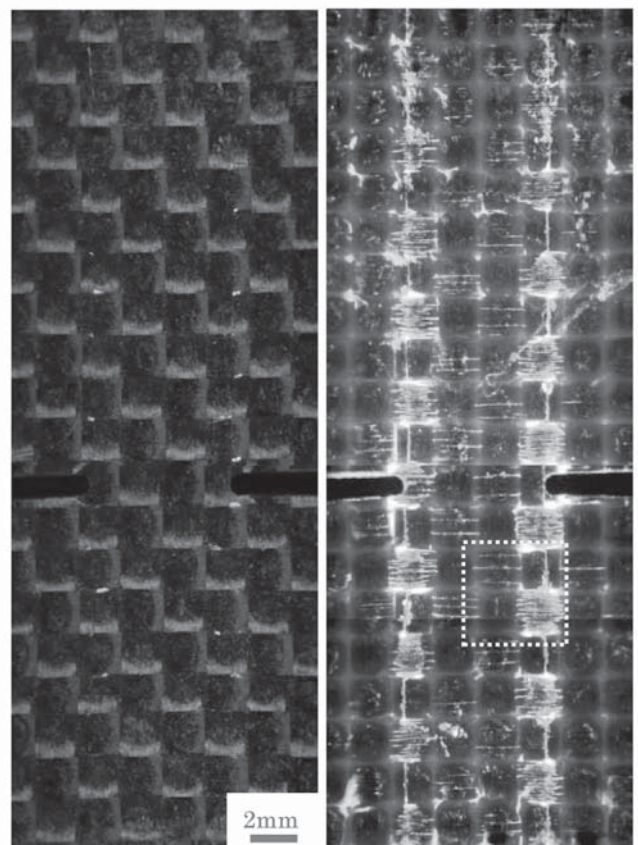


図11 9000 サイクル

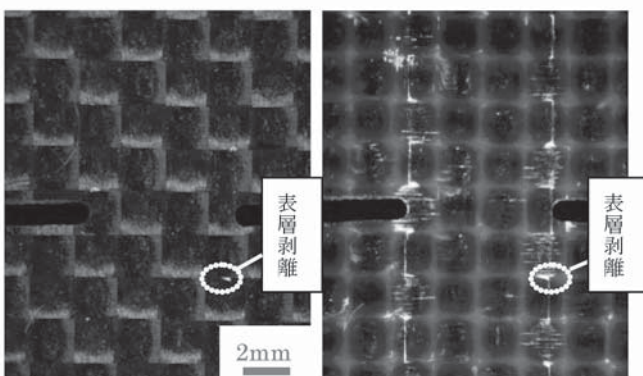


図9 5000 サイクル

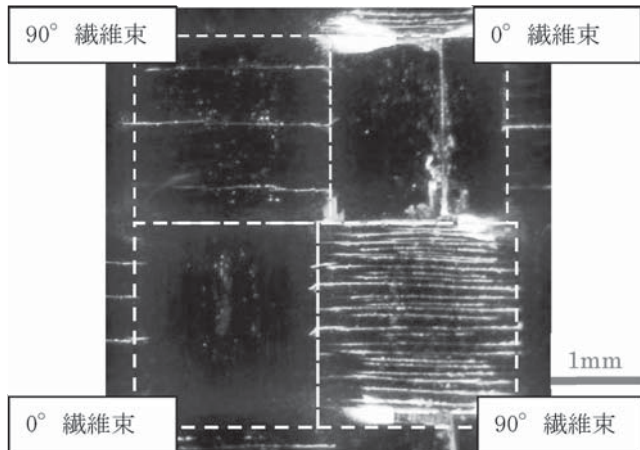


図12 図11内の点線部を拡大

破断直前の様子を図11に、図11の点線部分の拡大図を図12に示す。図11を見てみると多数のクラックが存在しているが、引張り荷重方向のクラックは2本のスプリットのみであることが分かる。図12において、左上90°繊維束と右下90°繊維束を比較すると、特にスプリット延長線上である右下90°繊維束内のトランスバースクラックの密度が高いことが分かる。一方で左下0°繊維束にはクラックが発生していない。このように、繰り返し負荷を増していくとスプリットが次第に伸びていき、その延長線上の90°繊維束にトランスバースクラックが発生することが明らかになった。

マトリックスクラックが発生した繊維束の部分(図13の点線部)では、表面クラックに加え層間にもクラックが発生していた可能性があることから、破壊挙動を明らかにするには内部損傷の評価も必要であると考えられる。

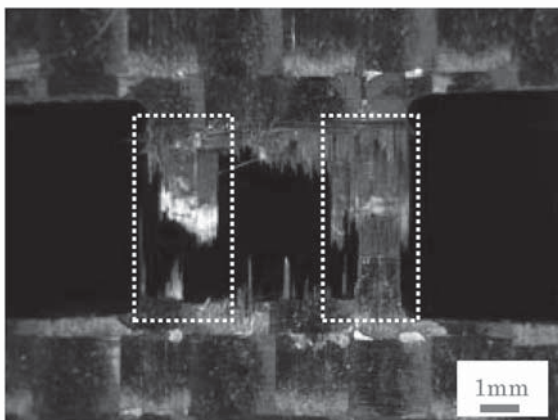


図13 切り欠き部の破断の様子

4. 結言

浸透探傷試験をCFRP表面に適用することによって、以下のような知見を得た。

- 1) 3000 サイクルまでの検証において、蛍光浸透探傷試験を行うことで目視試験では観察し難いトランスバースクラックやスプリット等のマトリックスクラックを鮮明に確認することが可能であることが明らかになった。
- 2) 3000 サイクル以上の荷重応力を増加させていく検証において、引張り荷重方向と平行方向にスプリットが進展していくと共に、その延長線上の90°繊維束内にトランスバースクラックが発生していた。その様子は破断直前に最も多く見られ、表面クラックだけでなく内部にも層間剥離等の欠陥が発生していた可能性があることから、今後は内部探傷の検証も検討する予定である。

参考文献

- 1) 永井功, 田中利光, 松川真美, 小牧和夫, 北條正樹: 日本機械学会論文集 (A編) **60** [571] pp. 846-852 (1994)
- 2) 萩原慎二, 武田展雄, 小林訓史, 小林昭: 日本機械学会論文集 (A編) **62** [602] pp. 2250-2255 (1996)
- 3) 萩原慎二, 小林昭, 田中知樹: 日本機械学会論文集 (A編) **63** [611] pp. 1505-1510 (1997)
- 4) 横関智弘, 青木隆平, 石川隆司: 日本複合材料学会誌 **31** [1] pp. 31-37 (2005)
- 5) 杉本健一, 仲井朝美, 濱田泰以: 日本複合材料学会誌 **32** [3] pp. 120-126 (2006)
- 6) 栗原謙, 細井厚志, 佐藤成道, 川田宏之: 日本機械学会論文集 (A編) **79** [799] pp. 249-265 (2013)
- 7) 星光, 滝口良, 蓮實理雄, 原栄一, 岩堀豊, 渡辺直行: 日本複合材料合同会議 (CD-ROM) **2** ROMBUNo. 2C-06 (2011)
- 8) 浸透探傷試験 I、II 日本非破壊検査協会

数種の試料の共同分析結果(第 37 報)

大橋 芳明、酒井 光生、野々部 恵美子

Result of Co-operative Analysis (Part37)

Yoshiaki OHASHI, Mitsuo SAKAI and Emiko NONOBE

Abstract: Co-operative analysis of leadless brass, aluminium alloy, and nickel alloy has been carried out. Principal components of alloys were determined by various procedures. As a whole, satisfactory results have been obtained.

1. 結 言

2006年7月から2009年11月まで東海無機分析化学研究会の金属部会において行った共同分析のうち、名古屋市工業研究所提供による鉛レス黄銅、日本軽金属(株)提供によるアルミニウム合金 A6061、および(株)大同分析リサーチ提供によるニッケル基合金インコネル 718 の3種類の分析結果について報告する。参加機関は愛知製鋼(株)、三重県科学技術振興センター工業研究部金属研究室(現、三重県工業研究所金属研究室)、(株)矢作分析センター、(株)大同分析リサーチ、日本軽金属(株)、(株)東海テクノリサーチ、JFE テクノリサーチ(株)、(株)ユニケミー、愛知県産業技術研究所(現、あいち産業科学技術総合センター)、トヨタ自動車(株)および名古屋市工業研究所の11機関である。なお名古屋市工業研究所は共同分析実施者3名が別個に分析結果を報告した。また元素によっては不参加の機関があるため、総データ数が異なる場合がある。以下機関名は任意のアルファベットで示す。

2. 結果と考察

2.1 鉛レス黄銅(表 1)

2.1.1 概要

Bi、Mn、Pb、Cu、Zn、Si、Ag、Sn の8元素を分析対象として2006年7月から2008年12月まで8回の検討が行われた。全元素について分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した。

この試料は Si、Mn、Ag を含有するため、混酸(塩酸1:硝酸1:水1または2)、混酸(塩酸3:硝酸1:水4)、

および、ほんだ用混酸(塩酸85:硝酸10:水5)等を用いて分解し塩化銀を濾別した後、ICP 発光法等で測定する方法が用いられ、Bi、Mn、Pb、Zn、Si、Sn についてほぼ良好な結果が得られた。他に希硝酸と数滴のフッ化水素酸で分解する方法も用いられた。

2.1.2 分析方法

ビスマス

ICP 発光法が8機関あり 223.061 nm、179.193 nm、306.77 nmで測定した。原子吸光法が3機関あり 233.06 nmで測定した。試料の前処理は王水または混酸分解法で、1機関はオキシ塩化ビスマス沈殿分離を行ったが、いずれも良い結果となった。CV値は0.68%で非常に良好な分析結果となった。

マンガン

ICP 発光法が8機関あり 257.610 nmで測定した。原子吸光法が2機関あり 279.5 nmで測定した。過ヨウ素酸ナトリウム酸化吸光度法が1機関あり 530 nmで測定した。原子吸光の値は 2σ の範囲に入っているものの、やや高値となった。CV値は1.52%で良好な分析結果となった。

鉛

ICP 発光法が8機関あり 220.353 nmで測定した。原子吸光法が3機関あり 283.3 nmで測定した。CV値は1.53%で良好な分析結果となった。

銅

電解重量法が9機関あり、うち2機関が定電位電解法であった。試料の前処理としてビスマスと銀は銅と共に析出するため分離が必要である。ビスマスの除去は JIS

表1 鉛レス黄銅 (名古屋市工業研究所提供)

単位 (%)

	Bi	Mn	Pb	Cu	Zn	Si	Ag	Sn
A	1.97 I	2.07 I	0.318 I	72.12 電+I	21.64 I	0.983 重	0.796 I	0.038 I
B	1.97 I	2.08 I	0.323 I	72.29 電+I	21.34 I	0.923 I	0.776 I	0.0366 I
C	1.96 I	2.08 I	0.315 I	72.09 電+I	21.66 I	0.956 重	0.776 I	0.036 I
D	1.955 I	2.089 I	0.318 I	72.1 電+原	21.69 滴	0.979 重	0.785 I	0.038 I
E	1.97 I	2.037 I	0.321 I	71.95 電+I	21.69 I	0.975 I	0.794 I	0.0386 I
F	—	—	—	—	—	0.972 重	—	—
G	1.97 原	2.05 吸	0.312 原	72.12 定+原	21.71 滴+原	0.970 重	0.793 原	0.039 吸
H	1.99 I	2.06 I	0.319 I	72.18 電+I	21.50 I	0.958 重	0.797 I	0.040 I
I	2.00 I	2.07 I	0.320 I	—	21.50 I	0.948 I	0.812 I	0.038 I
J	1.98 原	2.12 原	0.32 原	72.13 電+I	21.42 I	0.979 重	0.789 I	0.037 I
K	1.98 I	2.01 I	0.312 I	—	21.58 I	0.926 重	0.804 I	0.0375 I
L	1.96 原	2.11 原	0.329 原	72.09 定+I	21.93 I	0.988 I	0.806 原	0.0393 原
平均値	1.97	2.07	0.319	72.12	21.61	0.963	0.793	0.038
中央値	1.97	2.07	0.319	72.12	21.64	0.970	0.794	0.038
標準偏差	0.0135	0.0314	0.00488	0.0892	0.162	0.0215	0.0115	0.0119
CV (%)	0.68	1.52	1.53	0.12	0.75	2.23	1.45	3.14

I : ICP発光法 原 : 原子吸光法 吸 : 吸光光度法 電 : 電解重量法 定 : 定電位電解重量法 滴 : 滴定法 重 : 重量法

法に準じてアンモニアアルカリ性下で鉄 50 mg と共沈を 2 回行い分離する方法が 5 機関あった。他に蒸発乾固した後に温水に溶解しオキシ塩化ビスマス沈殿として分離する方法が 4 機関あった。銀は塩化銀として沈殿させ濾別する、あるいは陰極析出物を硝酸に溶解し銀を ICP 発光法等で測定し差し引く方法が採られた。CV 値は 0.12% で非常に良好な分析結果となった。

亜鉛

ICP 発光法が 9 機関あり 213.856 nm、206.191 nm、334.502 nm で測定した。滴定法が 2 機関あった。銅の電解残液に鉄・塩化アンモニウム・ペルオキシ二硫酸アンモニウムを加えて煮沸し、マンガン・鉛等の沈殿を除去し EDTA 滴定で測定し、沈殿は塩酸に溶解し亜鉛を ICP 発光法等で測定し合算した。CV 値は 0.75% で非常に良好な分析結果となった。

ケイ素

重量法が 8 機関あり全機関がフッ酸処理を行った。重

量法の前処理は、硝酸分解後過塩素酸白煙処理、混酸 (塩酸 5 : 硝酸 15 : 水 20) 分解後過塩素酸白煙処理、および希塩酸過酸化水素分解後過塩素酸白煙処理であった。ICP 発光法が 4 機関あり 251.611 nm で測定した。混酸分解法の場合ケイ素は 100 ml 中に 1 mg までは定量的に溶解するが、それを超えると溶けない場合があることが知られている。試料 0.1 g を使用した機関は良好な結果であったがそれ以上使用した機関はやや低値となった。また硝酸・ホウ酸・フッ化水素酸分解を行った機関もほぼ良好な値であった。なおケイ素・マンガン沈殿をアルカリ融解する際にニッケルるつぼが黒く変色するが、これはマンガン酸等が生成し三二酸化ニッケルを生じたのもので、ケイ素の定量には影響ないと考えられる。CV 値は 2.23% でやや良好な分析結果となった。

銀

ICP 発光法が 9 機関あり 328.068 nm で測定した。原子吸光法が 2 機関あり 328.1 nm で測定した。銀は塩化物イ

オンが存在すると塩化銀の沈殿を生じるため、希硝酸または希硝酸と数滴のフッ化水素酸による分解が多く、一部に希硫酸と希硝酸による分解もあった。また塩化銀は6N以上の濃塩酸には錯イオンを生じて再溶解するため、はんだ用塩酸（塩酸85：硝酸10：水5）を用いた分解も報告された。CV値は1.45%で良好な分析結果となった。

スズ

ICP発光法が9機関あり189.989nmで測定した。原子吸光法が1機関あり286.3nmで測定した。フェニルフルオロン吸光光度法が1機関あり510nmで測定した。Snは希硝酸単独で分解するとメタスズ酸の沈殿を生じるため、希塩酸希硝酸分解が多かった。他には希硝酸フッ化水素酸分解、硫酸白煙処理などの報告もあった。CV値は3.14%でやや良好な分析結果となった。

2.2 アルミニウム合金A6061(表2)

表2 アルミニウム合金A6061（日本軽金属（株）提供）

単位（%）

	Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Mg	Cr	Zn	Ca	Na
A	0.637	0.215 I	0.242 I	0.030 I	0.030 I	1.037 I	0.129 I	0.00268 原	<0.0001 I	<0.0001 原
B	0.635	0.207 I	0.245 I	0.027 I	0.0279 I	1.01 I	0.125 I	0.00274 I	—	—
C	0.6503吸	0.216 I	0.250 I	0.029 I	0.029 I	1.04 I	0.125 I	0.00257 I	—	—
D	0.643 吸	0.215 吸	0.243 I	0.028 吸	0.029 I	1.049 I	0.125 I	0.00284 原	<0.0001 I	<0.0001 原
E	—	0.219 I	0.256 I	0.029 I	0.030 I	1.051 I	0.123 I	—	—	—
F	0.655 I	0.207 I	0.249 I	0.029 I	0.029 I	1.055 I	0.120 I	0.0029 I	—	—
G	0.656 吸	0.213 原	0.246 原	0.0286 吸	0.029 原	1.061 原	0.120 原	0.00293 原	—	<0.0001 炎
H	0.660 吸	0.218 吸	0.247 吸	0.030 吸	0.030 吸	1.040 滴	0.128 I	0.00324 I	0.0002 I	0.0004 炎
I	0.649 I	0.198 I	0.242 I	0.0278 I	0.030 I	0.993 I	0.125 I	0.0031 I	—	—
J	0.635 吸	0.220 I	0.250 I	0.0283 I	0.029 I	1.011 I	0.123 I	0.0028 I	—	—
K	0.662 吸	0.209 I	0.243 I	0.0278 I	0.0290 I	1.05 I	0.126 I	0.0028 I	<0.001 I	<0.001 炎
L	0.673 吸	0.203 I	0.235 I	0.0272 I	0.0297 I	1.01 I	0.120 I	0.0029 原	—	—
M	—	—	—	—	—	—	—	0.00321 I	<0.0001 I	<0.0001 炎
平均値	0.650	0.212	0.246	0.0285	0.0293	1.034	0.124	0.00289	<0.0001	<0.0001
中央値	0.650	0.214	0.246	0.0284	0.029	1.04	0.125	0.0029	—	—
標準偏差	0.0122	0.00687	0.00533	0.000975	0.000648	0.0221	0.00300	0.000204	—	—
CV (%)	1.88	3.24	2.17	3.42	2.21	2.14	2.42	7.06	—	—

I：ICP発光法 吸：吸光光度法 原：原子吸光法 滴：滴定法 炎：炎光分析

2.2.1 概要

Si、Fe、Cu、Ti、Mn、Mg、Cr、Zn、Na、Caの10元素を分析対象として、2007年3月から2008年12月まで6回の検討が行われた。全元素について分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した。

2.2.2 分析方法

ケイ素

ICP発光法が4機関あり251.611nmで測定した。前処理は20%水酸化ナトリウムで分解し(1+1)塩酸と(1+1)硝酸で酸性とし測定した。1機関は混酸（塩酸1：硝酸1：水1）で分解し残渣を濾別しアルカリ融解処理により回収し主液と合わせて測定した。吸光光度法が7機関あり400nm、420nmで測定した。JIS H1352「モリブドケイ酸吸光光度法」に準じたモリブデンイエロー吸光光度法であった。CV値は1.88%で良好な分析結果となった。

鉄

ICP 発光法が 9 機関あり 259.940 nm で測定した。前処理はケイ素と同様に 20%水酸化ナトリウムで分解し (1+1) 塩酸と (1+1) 硝酸で酸性とする方法と、JIS H1307 に準じて希塩酸と過酸化水素で分解し残渣を濾別する方法があった。原子吸光法が 1 機関あり 248.33 nm で測定した。吸光光度法が 2 機関あり 510 nm で測定した。JIS H1352 に準じた 1,10-フェナントロリン吸光光度法であった。CV 値は 3.24% でやや良好な分析結果となった。

銅

ICP 発光法が 10 機関あり 324.754 nm、327.396 nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり 324.8 nm で測定した。吸光光度法が 1 機関あり 450 nm で測定した。応用比色分析Ⅱのネオクプロイン吸光光度法であった。CV 値は 2.17% でやや良好な分析結果となった。

チタン

ICP 発光法が 9 機関あり 334.941 nm、336.121 nm、337.280 nm で測定した。吸光光度法が 3 機関あり 390 nm、385 nm で測定した。JIS H1359 のジアンチピリルメタン吸光光度法であった。CV 値は 3.42% でやや良好な分析結果となった。

マンガン

ICP 発光法が 10 機関あり 257.610 nm、259.373 nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり 279.48 nm で測定した。吸光光度法が 1 機関あり 545 nm で測定した。JIS H1355 の過マンガン酸吸光光度法 (水酸化ナトリウム分解硫酸硝酸リン酸酸性ペルオキシ二硫酸アンモニウム酸化法) であった。CV 値は 2.21% でやや良好な分析結果となった。

マグネシウム

ICP 発光法が 10 機関あり 279.553 nm、280.27 nm、285.21 nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり 285.21 nm で測定した。JIS H1306 に従い干渉抑制剤としてストロンチウムを添加して測定した。滴定法が 1 機関あり EDTA 滴定で測定した。JIS H1357 に準じ水酸化ナトリウムで分解し炭酸塩として分離、希硫酸に溶解しアンモニア水

と臭素で鉄、アルミニウム、チタン、マンガンを沈殿分離、シアン化カリウムで銅などを隠蔽して測定した。CV 値は 2.14% でやや良好な分析結果となった。

クロム

ICP 発光法が 11 機関あり 267.716 nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり 357.87 nm で測定した。JIS H1306 に従い干渉抑制剤として塩化アンモニウムを添加して多燃料フレームで測定した。CV 値は 2.42% でやや良好な分析結果となった。

亜鉛

ICP 発光法が 8 機関あり 213.856 nm で測定した。原子吸光法が 4 機関あり 213.86 nm で測定した。CV 値は含有量が低いため 6.45% で、ややばらついた分析結果となった。

カルシウム

ICP 発光法が 5 機関あり 393.366 nm で測定した。正確に測定するには装置のネブライザー、チャンバー、トーチ等を酸洗浄しておく必要があると指摘があった。前処理は試料を石英またはテフロンビーカーに取り、希塩酸硝酸または希塩酸過酸化水素水で分解した後、残渣を濾別した。分析結果は協議の結果 0.0001% 以下とした。

ナトリウム

炎光法が 4 機関あり 589.0 nm で測定した。原子吸光法が 2 機関あり 589.0 nm で測定した。カルシウム・ナトリウムを測定するにはガラスからの溶出があるためガラス製の器具を使用しない事に加え、ガラス容器入りの酸は使用しない事が望ましいと指摘があった。分析結果は協議の結果 0.0001% 以下とした。

2.3 ニッケル基合金インコネル 718(表 3)

2.3.1 概要

Ni, Cr, Mo, Nb, Fe, Ti, Al, Co, Si, Mn, Cu, B の 12 元素を分析対象として、2007 年 11 月から 2009 年 7 月まで 6 回の検討が行われた。全元素について分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した。

表3 ニッケル基合金インコネル718 (株)大同分析リサーチ提供)

単位 (%)

	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	Al	Co	Si	Mn	Cu	B
A	51.941 滴	18.087 I	3.158 I	5.610 I	19.52 I	1.064 I	0.569 I	0.0500 原	0.0832 I	0.0294 原	0.0224 原	0.0041 吸
B	52.34 I	18.08 I	3.022 I	5.444 I	19.44 I	1.041 I	0.562 I	0.0440 I	0.0761 I	0.0306 I	0.0210 I	0.0041 I
C	52.05 I	17.82 滴	3.096 I	5.518 I	19.34 I	1.078 I	0.568 I	0.0446 I	0.0892 I	0.0308 I	0.0188 I	0.0046 I
D	51.97 滴	17.86 滴	3.075 I	5.451 I	19.43 滴	1.08 吸	0.563 I	0.0489 I	0.0869 吸	0.0319 I	0.0202 I	0.0044 蒸
E	51.83 I	17.71 I	3.094 I	5.373 I	19.28 I	1.062 I	0.5728 I	0.0508 I	0.0834 I	0.0315 I	0.0211 I	0.00450 I
F	52.28 滴	17.96 滴	3.11 吸	5.63 I	19.40 吸	1.070 吸	0.580 I	0.0510 原	0.0809 吸	0.032 I	0.0195 原	0.0044 I
G	51.99 I	17.85 I	3.14 I	5.55 I	19.58 I	1.11 I	0.577 I	0.0480 I	0.0763 I	0.0315 I	0.0200 I	0.0043 I
H	—	17.9 I	3.06 I	5.40 I	19.30 I	1.23 I	0.527 I	—	—	—	—	—
I	51.98 滴	17.98 I	3.139 I	5.613 I	19.40 滴	1.058 吸	0.576 原	0.049 I	0.0894 I	0.0305 I	0.0203 原	0.0042 I
J	52.09 重	17.93 滴	3.08 I	5.51 I	19.54 滴	1.02 I	—	—	—	—	—	—
K	52.47 I	18.13 I	3.12 I	5.66 I	19.44 I	1.083 I	0.564 I	0.0482 I	0.0810 吸	0.0333 I	0.0204 I	0.0045 I
平均値	52.09	17.94	3.099	5.524	19.42	1.081	0.566	0.0483	0.0829	0.0313	0.0204	0.0043
中央値	52.02	17.93	3.096	5.518	19.43	1.07	0.568	0.0482	0.0834	0.0315	0.0203	0.0044
標準偏差	0.203	0.1276	0.0397	0.0979	0.0958	0.0545	0.015	0.0025	0.00495	0.0011	0.00103	0.00018
CV (%)	0.39	0.71	1.28	1.77	0.493	5.04	2.65	5.16	5.69	3.56	5.03	4.19

I : ICP 発光法 滴 : 滴定法 吸 : 吸光光度法 原 : 原子吸光法 蒸 : 蒸留 ICP 発光法

この試料は酸分解が容易ではないため、使用する酸の種類について検討された。塩酸・硝酸・過塩素酸白煙、王水・硫酸白煙、王水・混酸（硫酸2：リン酸1：水7）白煙、硝酸・フッ化水素酸・塩酸・過塩素酸・リン酸白煙、混酸（塩酸7：硝酸1：水8）等が報告された。またシュウ酸、酒石酸、過酸化水素等を共存させて、加水分解による沈殿を防ぐ方法についても報告があった。

2.3.2 分析方法

ニッケル

ICP 発光法が5機関あり231.604 nm、221.647 nm で測定した。滴定法が4機関ありジメチルグリオキシム分離 EDTA 添加亜鉛逆滴定法が3機関、ジメチルグリオキシム分離 EDTA 滴定法が1機関あった。ジメチルグリオキシム分離重量法が1機関あった。CV 値は0.390%で非常に良好な分析結果となった。

クロム

ICP 発光法が7機関あり267.716 nm、205.552 nm で測定した。滴定法が4機関あり硫酸アンモニウム鉄(II)

添加過マンガン酸カリウム逆滴定法が3機関、硫酸アンモニウム鉄(II)滴定法が1機関あった。CV 値は0.710%で非常に良好な分析結果となった。

モリブデン

ICP 発光法が10機関あり202.030 nm、203.844 nm で測定した。オシアン酸ナトリウム吸光光度法が1機関あり460 nm で測定した。CV 値は1.28%で良好な分析結果となった。

ニオブ

ICP 発光法が11機関あり309.418 nm、316.340 nm、319.498 nm、269.706 nm で測定した。316.340 nm および269.706 nm はOHバンドの干渉が予想されたが実際にはほとんどないと報告があった。CV 値は1.77%で良好な分析結果となった。

鉄

ICP 発光法が7機関あり259.940 nm で測定した。1,10-フェナントロリン吸光光度法が1機関あり510 nm で測定した。滴定法が3機関あり塩化スズ(II)添加二クロム酸

カリウム逆滴定法が 2 機関、EDTA 滴定法が 1 機関であった。CV 値は 0.49% で非常に良好な分析結果となった。

チタン

ICP 発光法が 8 機関あり 334.940 nm、337.28 nm で測定した。アンモニア分離ジアンチピリルメタン吸光光度法が 3 機関あり 385 nm、390 nm で測定した。CV 値は 5.04% でやや良好な分析結果となった。

アルミニウム

ICP 発光法が 9 機関あり 394.403 nm、308.215 nm、237.312 nm で測定した。396.152 nm はモリブデンの干渉があり高値になると報告があった。原子吸光法が 1 機関あった。測定波長未報告。CV 値は 2.65% でやや良好な分析結果となった。

コバルト

ICP 発光法が 7 機関あり 228.616 nm、237.862 nm、231.160 nm で測定した。原子吸光法が 2 機関あり 240.7 nm で測定した。CV 値は 5.16% でやや良好な分析結果となった。

ケイ素

ICP 発光法が 6 機関あり 251.611 nm、288.158 nm で測定した。モリブデン青吸光光度法が 4 機関あり 810 nm で測定した。試料分解の際にガラス製の容器でリン酸白煙処理を行うとケイ素が溶出して高値になると報告があった。CV 値は 5.69% でやや良好な分析結果となった。

マンガン

ICP 発光法が 8 機関あり 257.610 nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり 279.5 で測定した。CV 値は 3.56% でやや良好な分析結果となった。

銅

ICP 発光法が 6 機関あり 327.396 nm、217.894 nm、221.810 nm で測定した。224.700 nm はニオブの干渉があり高値になると報告があった。原子吸光法が 3 機関あり 324.8 nm で測定した。CV 値は 5.03% でやや良好な分析結果となった。

ホウ素

ICP 発光法が 8 機関あり、182.640 nm、249.678 nm、249.773 nm で測定した。うち 1 機関は蒸留 ICP 発光法で

あった。メチレンブルー吸光光度法が 1 機関ありジクロロメタン抽出を行い 660 nm で測定した。本試料中のホウ素は非常に微量のためホウケイ酸ガラス製容器を使用するとホウ素が溶出して高値になると報告があった。CV 値は 4.19% でやや良好な分析結果となった。

3. 結語

今回の 3 試料では試料分解に用いる酸（アルカリ）について検討されることが多かった。試料分解では単に溶液化するだけではなく測定成分の揮散・沈殿や外部からの汚染にも留意しなければならない。それには従来の化学分析の知識が不可欠である。共同分析は技術情報の共有や継承に非常に重要であると思われる。

報告の終わりに当たり、試料提供および共同分析実施にご協力くださいました会員各機関の皆様に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS H-1051-2013 「銅及び銅合金中の銅定量方法」など
- 2) 日本工業規格 JIS H-1352-2007 「アルミニウム及びアルミニウム合金中のケイ素定量方法」など
- 3) 日本工業規格 JIS H-1272-1998 「ニッケル及びニッケル合金中の銅定量方法」など

セルロース（ナノセルロース）の熱分解性

高木 康雄

Thermal-degradability of Cellulose (Nano-cellulose)

Yasuo TAKAGI

Abstract : Cellulose is produced from bio renewable resources such as plant and algae and is the most abundant biopolymer on earth. Rising environmental awareness and the high demand for alternative to non-renewable petroleum resources has led to extensive research focused on cellulose and its derivatives. Among them, the cellulosic materials in nano form, i.e., as nano-cellulose are the one of the most promising candidate for reinforcement in plastic matrix composites due to their much higher surface area and reduce number of defects at the nano level. However, compared to other nanomaterials like nano-carbon, the drawback of cellulose was easily thermally decomposed under various conditions. We investigated the effect on the processing method of cellulose to thermal-degradability in order to enlarge the use of nano-cellulose as reinforce materials.

1. 緒言

植物で生合成される骨格物質としてのセルロースは、地球上に多く存在する再生可能な天然有機資源であり安価で環境にやさしい物質である。近年、天然セルロースの繊維束を人工的にナノサイズに解繊したナノセルロース (NC) が注目されている。鋼鉄の 1/5 の軽さで 5 倍の強度を有し、ガラスの 1/50 の低熱膨張、優れたガスバリア性等の性質¹⁾ を有しており、新しい素材として開発が期待されている。NCには、大別すると形状に基づき、①長さ 150 nm以下の棒状あるいは紡錘形をしたセルロースナノクリスタル (CNC) と、② μm レベルの長さを含む繊維状のセルロースナノファイバー (CNF) があり、植物のセルロースを機械的に、もしくは化学的に解繊したファイバーの総称²⁾ である。従来、セルロースの産業利用としては、製紙産業等が一般的であるが、NCの新素材への展開としては、高分子複合材料の補強材としての用途が望まれている。大量に利用されるキラアアプリケーションとして開発することで、現在割高である生産コストを下げ、他の用途拡大への波及効果があるからである。

現在に至るまで、いろいろな樹脂への補強強化素材や複合素材として開発研究が続けられてきているが、混合の困難性の問題の他、従来からセルロースはカーボンナ

ノチューブなどの他のナノ素材と比べると耐熱性に劣る短所があると指摘されている。その上、ナノ化する物理的な解繊、化学処理プロセス中のセルロースの切断により、低分子量化、結晶化度低下により、耐熱性、すなわち熱分解温度のさらなる低下も問題となっている。そこで、本研究では、セルロースをナノサイズ化や加工する場合に、熱分解がどの程度おきるかを調べた。熱分解温度は樹脂と混練する場合や複合素材を作製する場合の重要な指標となることから、今後、NCの応用開発を進めていく上で有益な目安となると考えられる。

2. 実験

2.1 試験試料

セルロース試料として、KCフロック (日本製紙 (株) 製) WG-50、WG-100、WG-400、針葉樹化学パルプ (NBKP) を用いた。機械的な解繊のナノセルロースはモリマシナリー株式会社製のものを使用した。TEMPO 試薬 ((2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine 1-oxyl radical) は Aldrich製を、臭化ナトリウム (NaBr)、次亜塩素酸ナトリウム溶液 (NaClO)、塩酸 (HCl)、水酸化ナトリウム (NaOH)、エタノール (EtOH) 及び硫酸 (H_2SO_4) は関東化学 (株) 製を用いた。

2.2 TEMPO 酸化触媒によるセルロースのナノ化

この処理は、触媒酸化によって種々のセルロース原料のマイクロフィブリル表面に露出するC6位の1級水酸基のみを選択的にカルボキシル基に変換するものである。それにより負の電荷を帯びたマイクロフィブリルに静電的な反発力が生まれ、その後の機械的処理によって均質なセルロースナノファイバーが得られる³⁾。

本研究では、マイクロフィブリル化セルロース KC フロック (WG-100) 30 g を純水 3 L に十分に懸濁した後、TEMPO 試薬 0.45 g (3 mmol)、NaBr3 g (30 mmol) を加え、スターラーで攪拌しながら、12%NaClO 水溶液 75 ml を滴下した。反応中、0.1M HCl と 0.1M NaOH を必要量加えることで pH9.8 付近に調節し、酸化触媒反応を進行させた。反応の停止はエタノールを必要量加えることによって行った。反応後の水溶液は遠心分離又はろ過により、固形物を分離しながら、十分な水洗を行った。得られた反応固形物は 15% の懸濁液にして、ホモジナイザーで 2 時間攪拌し、解繊処理を行った。

2.3 硫酸触媒によるセルロースのナノ化 (CNC の作製)

セルロースを適当な酸で加水分解するとセルロースの非晶領域が分解されて結晶領域が残り、針状のセルロースナノ結晶となる⁴⁾。

本研究では、前述の KC フロック (WG-100) 30 g を 60% H₂SO₄ 溶液 1000 ml に加え、60 °C の条件下で 3 時間攪拌した。その後、2N の NaOH で pH5 に調整した後、セルロースチューブに入れて流水しながら、24 時間透析を行い、無機塩類を除去した。固形物を遠心分離して微細化したセルロース繊維を得た。

2.4 セルロースのホモジナイザー処理

セルロースを解繊するためにホモジナイザー (YAMATO LK-21) を用いた。TEMPO 酸化触媒処理、硫酸触媒処理の後工程では、遠心分離後の水分を含有した微細セルロースを 1.5 wt% になるように水に懸濁して処理を行った。

2.5 セルロースの化学修飾

2.5.1 セルロースのベンゾイル化

セルロース繊維を反応性水酸基あたり 2 当量の水酸化カリウム水溶液に膨潤させた後、ろ過して繊維状態で取り出し、アセトンに懸濁してから 2 当量のベンゾイルクロライドと 5 時間、室温で反応させた。反応後、溶媒と副反応物を除き、精製した。反応生成物は赤外スペクト

ルを測定して化学修飾されているのを確認した。

2.5.2 セルロースのアセチル化

前述のベンゾイル化と同様な方法でセルロースのアセチル化を行った。

2.5.3 セルロースのオクタノイル化

セルロース繊維を反応性水酸基あたり 2 当量の水酸化カリウム水溶液に膨潤させた後、ろ過して繊維状態で取り出し、アセトン/トルエン=1/1 溶液に懸濁してから 4 当量のオクタノイルクロライドと 72 時間、加熱還流させて反応させた。反応後、溶媒と副反応物を除き、精製した。反応生成物は赤外スペクトルを測定して化学修飾されているのを確認した。

2.6 試料の乾燥

乾燥が必要な各種セルロースはセルロース水分散液を遠心分離した後、沈殿物を水/t-ブチルアルコール混合溶液を使用して水の量を 20% ずつ減らしながら、分散処理、遠心分離を繰り返し最終的に 100% の t-ブチルアルコールに置換させ含アルコール試料とした。サンプルを -20 °C の温度下で凍結させてから t-ブチルアルコール用真空凍結乾燥機 (JEOL : JFD-310) を使用して真空乾燥した。

2.7 機器分析

熱分解温度測定はブルカーTG-DTA2000S を使用した。測定は、窒素を 50 ml/min で流しながら、各試料を室温で 10 °C/min の昇温速度で 450 °C まで上昇させて、熱分解がおこる温度を測定した。赤外分光スペクトルは DIGILAB 社製 FTS3000MX を使用して測定した。走査電子顕微鏡 (SEM) 観察は FEI 社 Quanta 200、日立ハイテクノロジーズ S-4800 を使用して行った。

3. 結果

3.1 ミクロフィブリル化セルロースの熱分解

図 1~3 に各種セルロース繊維の SEM 写真を示す。

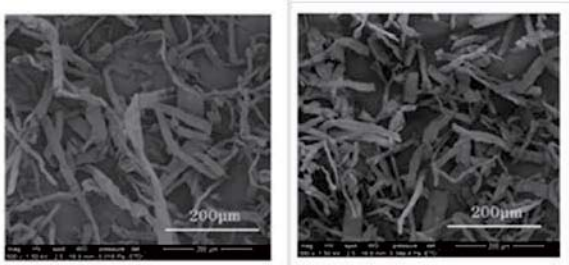


図1 WG-50のSEM写真 図2 WG-100のSEM写真

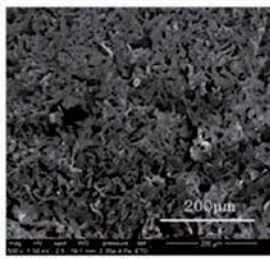


図3 WG-400のSEM写真

表1 各種セルロースの熱分解温度

	熱分解温度(°C)
NBKP	336.4
WG-50	335.6
WG-100	332.4
WG-400	331.4

カタログ値とおり WG-400 が一番細かく、おおよその繊維幅は顕微鏡視野で WG-50 が 30 µm、WG-100 が 20 µm、WG-400 が 10 µm となっており、繊維幅は NBKP (漂白パルプ) > WG-50 > WG-100 > WG-400 の順の大きさである。表 1 に TG-DTA で測定した熱分解温度を示す。サンプルの熱分解は 330 °C 付近で起こり、繊維幅による熱分解温度の大きな差は見られなかった。

3.2 各種ナノセルロース (NC) の熱分解

図 4~6 に各種 NC の FE-SEM 画像を示す。

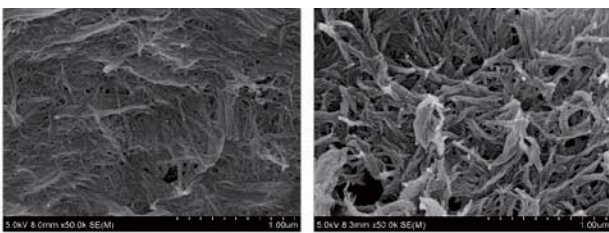


図4 NC(TEMPO酸化処理)* 図5 NC(硫酸酸化処理)*

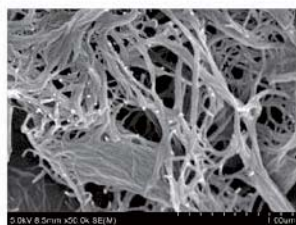


図6 NC(機械磨砕処理)*

表2 各種ナノセルロース(NC)の熱分解温度

処理	熱分解温度(°C)
TEMPO酸化 アルカリ性条件	173.9
硫酸酸化 酸性条件	252.4
機械的処理 グライNDER磨砕	316.4

*図4~6はFE-SEM画像

図 4 と図 5 の NC は実験室的に KC フロック (WG-100) を出発物質として化学処理によりナノ化したもので、図 6 の NC は機械的に微細化されている市販品である。SEM

画像からおおよその繊維幅をみると TEMPO 酸化 NC は 20 nm、硫酸酸化 NC (セルロースナノクリスタル: CNC) は 30 nm、機械磨砕 NC は 50 nm であった。文献にあるように静電反発力を利用して微細化する TEMPO 酸化処理が効率的にナノ化できることが確認された。硫酸処理して作製した NC (セルロースナノクリスタル) は繊維長が短く、両端が丸まった形状となった。上記 3 種類の熱分解温度の比較を表 2 に示す。TEMPO 酸化処理をした NC は熱分解温度が急激に低下し、200 °C 以下となった。熱分解温度は機械処理 NC > 硫酸処理 NC > TEMPO 酸化 NC の順となり、各種 NC で明確な差が見られた。

3.3 化学修飾セルロースの熱分解

セルロースの水酸基の化学修飾が熱分解温度に与える影響について調べた。セルロースと化学修飾の組み合わせと熱分解温度について表 3 に示す。

アセチル化とベンゾイル化の化学修飾では、ベンゾイル化の方が、熱分解温度が

表3 化学修飾セルロースの熱分解温度

原料	化学修飾	熱分解温度(°C)
WG-100	アセチル化	313.9
WG-100	オクタノイル化	285.5
WG-100	ベンゾイル化	330.5
TEMPO酸化NC	アセチル化	288.9
TEMPO酸化NC	ベンゾイル化	309.6
機械処理NC	アセチル化	313.1
機械処理NC	ベンゾイル化	316.4

上昇し、オクタノイル化では、低下傾向があった。TEMPO 酸化処理 NC のベンゾイル化した化学修飾では、熱分解温度の改善が顕著であった。

4. 考察

セルロースの熱分解温度は樹脂複合体の補強材として考える場合、重要な性能となる。本研究において、物理的なせん断処理によって繊維長が異なるサンプルを比較すると、マイクロフィブリル化レベルでは熱分解温度はあまり差が見られなかったが、ナノサイズまで物理せん断された NC では、20 °C 近く、熱分解温度の低下が見られた。また、化学処理をしてナノ化したサンプルでは、硫酸酸化によるナノ化処理は 50 °C 以上、TEMPO 酸化処理は、150 °C 以上の大きな熱分解温度の低下が見られた。これらの結果は、単純にプラスチック等の樹脂の補強材として NC を使用するためには、物理的な解繊ナノ化が有利であることを示していると考えられた。

さらに、TEMPO 酸化処理 NC をベンゾイル化により化学修飾したサンプルでは熱分解温度が 170 °C 付近から 300 °C を超えるまで回復すること、マイクロフィブリル化セ

ルコース WG-100 のベンゾイル化でも熱分解温度が改善されることから考察すると、TEMPO 酸化により導入されたカルボキシル基が熱分解温度の低下に大きく寄与しており、化学修飾によりその影響が少なくなることで熱分解温度が回復したと考えられた。したがって、アルカリ性条件下でのセルロースのピーリング反応で結晶化度が低下することによって熱分解温度が低下することよりもカルボキシル基の存在が熱分解性低下への影響が大きいことが示唆された。また、化学修飾において、オクタノイル化反応のようにアルカリ性での高温処理工程があると、熱分解温度が低下することが確認され、より高温での強いアルカリ処理条件を与えることは NC の耐熱性のための化学修飾に不利であることが確認された。以上、NC の熱分解について検討してきたが、補強材としての NC は物理的なナノ解繊が熱分解温度とアスペクト比や繊維長に有利であり、さらに、ベンゾイル化のように芳香族官能基で修飾することで、さらなる熱分解温度の向上につながるという知見が得られた。

参考文献

- 1) H. Yano : *Nanocellulose Symposium 2014*
pp1-17 (2014)
- 2) A. Isogai *Gendaikagaku*, 525(12), p44 (2014)
- 3) T. Saito and A. Isogai : *Biomacromolecules*, 5(5),
pp1983-1989 (2004)
- 4) B. G. Rånby and E. Ribi : *Experientia*, 6(1),
pp12-14 (1950)

ポリ乳酸用の新規造核剤

石垣 友三、小田 三都郎、高木 康雄、林 英樹、山中 基資、村瀬 由明、高橋 敏次

Novel Nucleating Agent for Poly (Lactic Acid)

Yuzo ISHIGAKI, Mitsuo ODA, Yasuo TAKAGI, Hideki HAYASHI, Motoshi YAMANAKA,
Yoshiaki MURASE and Koji TAKAHASHI

Abstract : Aiming at acceleration of crystallization of poly (lactic acid) (PLA) in injection molding, various (iso)nicotinoyl hydrazides were designed and synthesized as nucleating agents. In these agents, decanebis (*N*'-nicotinoylhydrazide) (**II**) showed the highest crystallization temperature and the largest heat of crystallization, indicating that it was the most effective nucleating agent for PLA molding among them. In injection molding of PLA more than 1 phr of **II** sufficiently promoted the crystallization. It was found that **II** worked as nucleating agent with more than 20-nm-sized domain in PLA matrix in DSC and solid state NMR measurements.

1. 緒言

ポリ乳酸 (PLA) は生合成によって得られる乳酸あるいはその環状二量体であるラクチドから合成される熱可塑性樹脂であり¹⁾、その生体適合性により、古くから手術用縫合糸²⁾、³⁾やドラッグデリバリーシステムのマトリクス⁴⁾、インプラント³⁾などに適用されている。

昨今は環境保護の観点から主に2つの利点によってPLAが脚光を浴びている。その一つは自然環境中で微生物等により加水分解されるという生分解性である。もう一つは原料である乳酸がグルコースの乳酸発酵によって得られることから、カーボンニュートラルなことである。これらの特徴を有しながら、融点は180℃程度と高く、靱性と硬質ポリ塩化ビニルに匹敵する硬度を有し、成形条件によっては透明性も付与できるなど、物性面でも優れている。このため、農業用ビニルシートや食品トレイなどあまり強度を要せず使用期間の短い用途だけでなく、筐体などの比較的長期の耐用年数を要求される構造材料としての実用化が始まっている。

しかしながら、PLAのガラス転移温度は60℃程度と低いため、耐熱性を付与するためには十分な結晶化が要求される。そのため、成形時の冷却速度を低下させるために金型温度を高く設定する、成形後にアニール処理を行うなどの特別な処置が必要となるが、これらの処理はサイクルタイムを延伸させ、生産性を低下させる要因となる。

この問題を解決するために、少量の添加でPLAの結晶化を促進し、結晶化度を増大させ、結晶化温度を上昇させ

る種々の造核剤が提案されてきた。たとえば1992年にポリグリコール酸やその誘導体が造核剤として報告され⁵⁾、1993年には乳酸カルシウムなどの乳酸塩が報告されたが⁶⁾、これらの効果は限定的であると言われている⁷⁾。また、1996年にはアミドやヒドラジドが結晶化促進効果を示すことが報告された⁸⁾。さらに2004年にはこれらの化合物で結晶化温度125℃、結晶化熱量40 J/gを達成した⁹⁾と報告されている。

我々はヒドラジド構造の2位にニコチノイル基またはイソニコチノイル基が結合した構造を有する化合物群(図1)がPLA用の造核剤として優れた性能を有することを見出した。また、その中で最も高い結晶化温度を示した**II**について実際にPLAの射出成形に適用し、添加量の最適化やPLAと**II**の相溶性について固体核磁気共鳴(SS-NMR)測定によって評価したので報告する。

2. 実験

2.1 造核剤の合成

2.1.1 I-Vの合成

所定量のニコチン酸ヒドラジドあるいはイソニコチン酸ヒドラジドと1.2当量のトリエチルアミンを*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解した溶液に、50 mLのDMFに溶解した対応する酸塩化物を0℃で滴下した。5時間0℃で攪拌した後、反応溶液を氷水に投入し、生成した沈殿物をろ過にて回収することにより、粗生成物を得た。この粗生成物を再結晶することにより、目的のジヒドラジド**I-V**を得た。

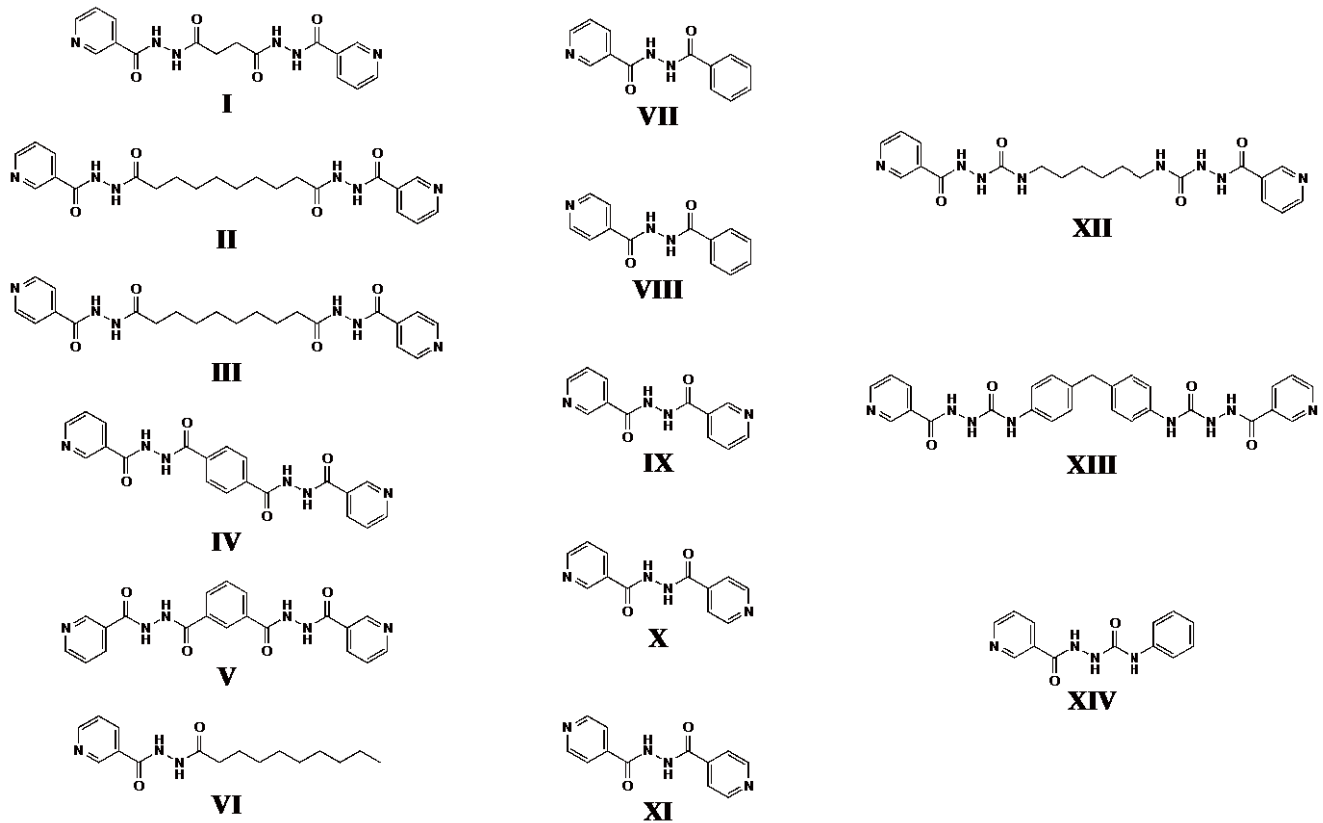


図1 造核剤として合成した化合物

2.1.2 VI-XI の合成

所定量のニコチン酸ヒドラジドあるいはイソニコチン酸ヒドラジドと1.2~1.5当量のトリエチルアミンをDMFに溶解した溶液に、DMFに溶解した対応する酸塩化物あるいは酸塩化物の塩酸塩を0℃で滴下した。5時間0℃で攪拌した後、溶液を氷水に投入し、生成した沈殿物をろ過にて回収することにより、生成物を得た。この粗生成物を再結晶することにより、目的のヒドラジドを得た。

2.1.3 XII, XIII の合成

2.7 g のニコチン酸ヒドラジド (20 mmol) を 10 mL の DMF に溶解した溶液に、10 mL の DMF に溶解した 10 mmol のヘキサメチレンジイソシアナートあるいは 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートを室温で滴下した。5時間室温で攪拌した後、氷水に投入して生成した目的物の沈殿物をろ別することにより粗生成物を得た。この粗生成物を再結晶することにより、目的のセミカルバジド XII, XIII を得た。

2.1.4 XIV の合成

1.4 g のニコチン酸ヒドラジド (10 mmol) を 5.0 mL の DMF に溶解した溶液に、5.0 mL の DMF に溶解した 5.0

mmol のフェニルイソシアナートを室温で滴下した。5時間室温で攪拌した後、氷水に投入して生成した目的物の沈殿物をろ別することにより粗生成物を得た。この粗生成物を再結晶することにより、目的のセミカルバジド XIV を得た。

2.2 PLA 試料の調製

2.2.1 改質 PLA の調製

100℃で24時間乾燥させたポリ乳酸と造核剤を重量比98:2で混合したものを、190℃の二軸押出加熱混練機で溶融押出して調製した。

2.2.2 II 添加 PLA 試料の調製

100℃で24時間乾燥させたポリ乳酸に10 phr の II を混合したものを、190℃の二軸押出加熱混練機で溶融押出してマスターバッチとした。このマスターバッチと PLA を所定の添加量になるように混合して、直径 3.00 mm、長さ 50 mm の丸棒を成形するための金型を用いて、金型温度 110℃で冷却時間を 15 秒単位で増減させて射出成形を行い、良好に金型から取り出せる時間をサイクルタイムとした。得られた成形体から切り出して固体 NMR および DSC 測定用の試料を得た。

2.2.3 アモルファス PLA 試料の調製

100 °Cで24時間乾燥させたポリ乳酸を30 °Cで射出成形し、無色の成形体を得た。この成形体から切り出すことにより固体NMRおよびDSC測定用の試料を得た。

2.3 測定

2.3.1 改質 PLA の結晶化温度と結晶化熱量

10 mg の改質 PLA を以下の温度プログラムで測定した。30 °Cから200 °Cまで50 °C/分で加熱の後10分間保持し、30 °Cまで空冷。空冷過程の発熱ピークから結晶化温度と結晶化熱量を算出した。

2.3.2 改質 PLA の加熱-冷却サイクル試験

10 mg の改質 PLA を以下の温度プログラムで測定した。30 °Cから230 °Cまで10°C/分で加熱の後1分間保持し、30 °Cまで空冷する、というプロセスを繰り返した。

2.3.3 改質 PLA の NMR 測定

PLAの¹³C-NMR測定はφ4 mm試料容器用のプローブを用い、CP-TOSS法で以下の条件で行った。室温、試料回転速度8 kHz、積算512回、繰返し待ち時間(D1)5秒。

水素原子の縦緩和時間(T_1^H)測定は長い T_1^H も比較的迅速に測定できる飽和回復法¹⁰⁾を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 造核剤の評価

合成した造核剤の分子量、収率、融点とこれらの造核剤を添加した改質 PLA の結晶化温度と結晶化熱量を表1にまとめた。いずれも収率は比較的良好であるが、IX-XIの収率が他の系よりも低いのは原料の酸塩化物が塩酸塩((イソ)ニコチノイルクロリド塩酸塩)であることから、

表1 造核剤と改質 PLA の物性

No.	造核剤				改質PLA ^{a)}	
	分子量 [Da]	収率 ^{b)} [%]	重量減少開始温度 ^{c)} [°C]	融点 ^{d)} [°C]	結晶化温度 ^{e)} [°C]	結晶化熱量 ^{e)} [J/g]
I	356	90	195	235	108	-35
II	441	95	247	217	137	-44
III	441	91	252	220	134	-44
IV	404	86	273	325	109	-35
V	404	88	244	291	113	-35
VI	291	82	193	117		
VII	241	98	223	239	133	-47
VIII	241	96	184	230	128	-44
IX	242	78	242	229	106	-24
X	242	75	234	227	103	-24
XI	242	75	228	266	104	-29
XII	442	92	188	207	104	-27
XIII	525	96	196	249	108	-34
XIV	256	94	194	228	107	-34

^{a)}PLA / 造核剤 = 98 / 2の重量比で190°Cで混練 ^{b)}氷水不溶部 ^{c)}導入ガスに空気を用いたTG測定(昇温速度10°C/分)から見積もった ^{d)}DSC(昇温速度10°C/分)の吸熱ピークトップ ^{e)}230°Cで10分間保持の後、空冷にて降温した

トリエチルアミンが1.5等量では不足しており、反応が充分進行しなかったためと考えられる。いずれも分子内に水素結合などの非共有結合に寄与すると考えられる非共有電子対やヘテロ原子に結合した水素原子を有する化合物のため概ね融点は高いが、VIのみ著しく融点が低いのは、片末端が激しく分子運動するフリーな炭化水素基のためと考えられる。

これらの造核剤を添加して得られた改質 PLA の DSC 測定において、II, III, VII, VIII が著しい結晶化温度の上昇を示した。このうち、II, IIIについてはI, IV, V との比較から分子中の中央に位置するオクタエチレン基が結晶化温度の上昇に寄与することが窺える。VII, VIIIについてはIX, Xとの比較から片末端がピリジン環ではなくベンゼン環であることが結晶化温度の上昇に寄与していることがわかる。いずれも2'-ニコチノイルヒドラジドあるいはイソニコチノイルヒドラジド構造とヘテロ原子を含まない炭化水素基(オクタメチレン基、フェニル基)の組み合わせであることから、ある程度の運動性を有する部位と水素結合により運動性の低い(イソ)ニコチノイルヒドラジド部位からなる分子が核剤として有効と言える。また、これら4種の造核剤の結晶化熱量に大きな差がないことから、結晶化度は同程度であると推察される。結晶化温度はIIが最も高いことから今回合成した(イソ)ニコチノイルヒドラジド化合物の中ではIIがPLAの造核剤として最も有効といえる。そこで以下、IIを添加した改質PLAについて、詳細に検討する。

3.2 造核剤 II を添加した改質 PLA

3.2.1 添加量の最適化

造核剤IIの添加量が0.1から10 phrのPLAを、冷却時間を変化させて成形し、成形体に変形することなく型抜きできた最短の時間をサイクルタイムとした。その値は造核剤IIの添加量0.1, 0.5, 1.0, 10 phrでそれぞれ240, 120, 60, 45秒と添加量が多いほど短かかった。

円柱状の成形体から14mm切り出したものを試料とし、固体NMR装置で¹³C-CPTOSS測定を行った(図2)。結晶核剤を添加していないものでは幅広い単一のピークが観測されたただけなのに対し、添加したものでは結晶による鋭いピークと非晶の幅広いピークが重なって観測された。結晶ピークは10 phrと1 phr添加のものでは有意差はないものの、0.5 phr添加のものでは若干鋭さが低下し、0.1 phrのものではわずかに観測されただけであった。この

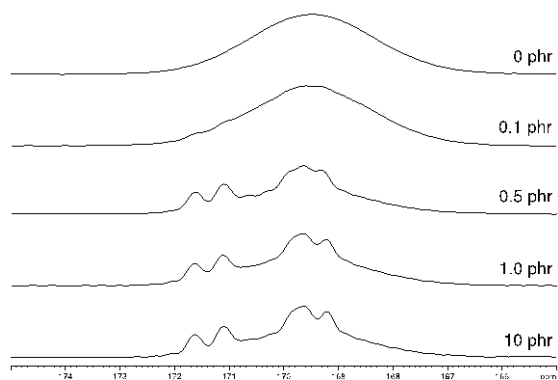


図2 II添加PLAの ^{13}C -CPTOSSスペクトルのカルボニル領域の拡大図

結果から、造核剤の添加量は 1 phrが望ましいと判断された。

3.2.2 改質PLA中における造核剤IIの粒径

改質PLAを30℃と230℃の間で加熱冷却を繰り返してDSC測定を行ったところ、PLAと造核剤IIの融点、結晶化温度のいずれもが繰り返すごとに徐々に低下することが確認された。造核剤IIを添加していないPLAではこのような融点、結晶化温度の低下が観測されなかったことと、このサイクル試験の最高温度が造核剤IIの融点(217℃)以上かつ重量減少開始温度(247℃)以下であることから、造核剤IIはPLAと相溶化していない状態で造核剤として機能しており、このサイクル試験を繰り返すごとに造核剤IIとPLAがともに液体になり分子レベルでの相溶化が徐々に進行するため、造核剤としての機能が徐々に低下していると考えられた。

そこで射出成形した改質PLA中の造核剤IIがどの程度のサイズで分散しているか見積もるために10 phr造核剤IIを添加した試料の水素原子のスピン-格子緩和時間 T_1^H 測定を行った。 T_1^H は第1と第2の90°パルスの時間間隔を t 、回復時と時間間隔 t での信号強度をそれぞれ I_∞ 、 $I(t)$ とすると、以下の式から算出される¹⁰⁾。

$$I(t) = I_\infty \{1 - \exp(-t / T_1^H)\} \quad (\text{式1})$$

この式のプロットを図3に示す。改質PLAの測定ではPLA由来のピークと造核剤II由来のピークからそれぞれ回復の早いプロットと遅いプロットが得られた。これらのプロットから算出された T_1^H はそれぞれ1.0秒、31秒であり、平均化されていないことから、改質PLA中の造核剤IIはスピン拡散が伝搬する20 nmよりも大きなドメイン

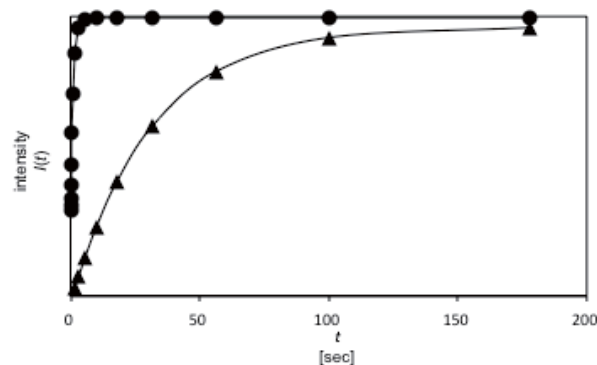


図3 改質PLA中のマトリクスPLA(●)と造核剤II(▲)の飽和回復法(式1)によるプロット

を形成していることがわかった¹¹⁾。

4. 結言

種々の(イソ)ニコチノイルヒドラジド化合物を合成してPLA用の造核剤としての特性を評価したところ、ビス(ニコチノイルヒドラジド)化合物であるIIが有効であった。IIはPLAマトリクス中に20 nm以上のドメインとして存在することにより、機能発現していることがわかった。

本研究で使用したSS-NMR装置は公益財団法人JKAの平成25年度機械振興補助事業により導入されました。

参考文献

- 1) M. Ajioka *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, pp.2125~2131 (1995)
- 2) J.P Penning *et al.*, *Polymer*, **34**, pp.942~951 (1993)
- 3) S. Vainionpää *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, **14**, pp.679~716 (1989)
- 4) R. Arshady, *J. Controlled Release*, **17**, pp.1~21 (1991)
- 5) 特開平4-220456 公報
- 6) 特開平5-504731 公報
- 7) 特開平8-193165 公報
- 8) 特開平8-193165 公報
- 9) 特開2004-352873 公報
- 10) 引地邦男、NMRノート http://www.h6.dion.ne.jp/~k_folder/chapt12-v6_B5_3_4pdf.pdf, 2016/8/16
- 11) 浅野敦志、高分子論文集, **64** [7], pp.406~418 (2007)

リモナイトの共同分析結果*および 強熱減量測定条件についての考察

野々部 恵美子、大橋 芳明、柴田 信行、小野 さとみ

Results of Co-operative Analysis of limonite and Study of Analytical Condition of Ignition Loss

Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO

Abstract : Co-operative analysis of limonite has been carried out. The analyzed components were Fe, Ca, Mg, Mn, Si, C, S, LOI (loss of ignition), Al, K, P, Zn, Ti and As. There was good correspondence among the analytical results obtained by various procedures in all components. Some problems in the analytical methods have been discussed. In addition, we studied the analytical condition of the ignition loss.

1. 緒言

東海無機分析化学研究会のセラミックス部会では、2013年7月から2016年3月まで、9回にわたりリモナイトの共同分析を行った。

リモナイトは褐鉄鉱とも呼ばれ、鉄の酸化鉱物の通称であり、天然の錆である。化学組成は $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、赤鉄鉱(Fe_2O_3)や粘土鉱物、酸化マンガン(II)などを不純物として含んでいる。古くから熊本の阿蘇で産出しており、様々なガスや有害物質との結合性が高い性質を利用して、脱臭剤や脱硫剤として活用されている。また、鉄分その他、カルシウムやマグネシウムといった成分がバランスよく含まれているため、畜産飼料添加剤や土壌改良用活性土としても使用されている。

今回は、このリモナイト(名古屋市工業研究所提供)を共同分析試料として採り上げることにした。リモナイトは天然の鉱物で、人工原料と異なり炭素や硫黄を多く含有し、また、化合物もあるため強熱減量の値が大きくなるなどの特徴があるので、これらの特徴を考慮しながら、共同分析を進めた。JIS M8700「鉄鉱石及び還元鉄一用語」¹⁾では、保持温度は1000℃となっているが、保持温度を変化させたときの強熱減量の違いとその原因についても検討を行った。

共同分析参加機関は、あいち産業科学技術総合センター、上田石灰製造(株)、岐阜県セラミックス研究所、共立マテリアル(株)、JFE テクノリサーチ(株)、(株)大同分析リサーチ、日鉄住金テクノロジー(株)、(株)日本環境アセス、日本軽金属(株)グループ技術センター、(株)

ノリタケカンパニーリミテド、三重県工業研究所、(株)矢作分析センター、(株)ユニケミーおよび名古屋市工業研究所の14機関である。

共同分析参加機関のうち、8機関からデータの提出があった。なお名古屋市工業研究所は共同分析実施者3名が別個に分析結果を報告したため、総データ提出数は10である。以下、機関名は任意のアルファベットで示す。

2. 関連する規格、参考文献および標準物質

リモナイトと関係する鉄鉱石の分析方法として、JIS法とISO法がある。そのうちJIS法には24規格24成分で48の分析方法が規定されている²⁾。また、共同分析期間中の2014年2月20日にJIS M8206「鉄鉱石-ICP発光分光分析方法」が制定された³⁾。このJIS M8206で規定された成分および定量範囲を表1に示す。

表1 適用分析成分及び定量範囲

適用分析成分	単位 質量分率(%)	
	定量範囲	
アルミニウム(Al)	0.07 以上	3.30 以下
カルシウム(Ca)	0.012 以上	6.80 以下
マグネシウム(Mg)	0.008 以上	1.90 以下
マンガン(Mn)	0.012 以上	1.70 以下
リン(P)	0.011 以上	1.60 以下
ケイ素(Si)	0.44 以上	4.00 以下
チタン(Ti)	0.018 以上	0.17 以下

* 本論分を「数種の試料の共同分析結果(第38報)」とする。

JIS M8206 は、試料 0.5 g を混合融剤(炭酸ナトリウム 0.80 g と四ホウ酸ナトリウム 0.40 g)で融解した後、融成物を塩酸に溶解して試料溶液を調製し、ICP 発光分光分析法(以下 ICP 発光法)で 7 成分を分析する。ICP 発光法は、操作に熟練を要せずに高精度の分析精度が得られること、多元素同時定量が可能なことなどの特性があり、分析作業の省力化が可能のため、最近では種々の試料で JIS 化が進められている。鉄鉱石についても、ISO 11535 を基に ICP 発光法の JIS が制定された。鉄鉱石の分析法に ICP 発光法を利用する機関は今後ますます増加すると思われる。

3. 共同分析結果および討議内容

共同分析項目は、主成分である鉄(Fe)に JIS M8206 に規定されているカルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、リン(P)、チタン(Ti)を加え、さらに炭素(C)、硫黄(S)、強熱減量(LOI)および蛍光 X 線分析法による予備測定で検出されたカリウム(K)、亜鉛(Zn)、ヒ素(As)を合わせて 14 項目とした。第 1 回目の検討会の分析項目を Fe、Ca、Mg、Mn、第 2 回目の新規の分析項目を Si、C、S、LOI、第 3 回目の新規の分析項目を Al、K、P、Zn、第 4 回目の新規の分析項目を Ti、As として、新規の分析項目と前回までの検討会での分析項目の再分析を並行して進めた。

共同分析結果を表 2-1(鉄～硫黄)および 2-2(強熱減量～ヒ素)に示す。

鉄

JIS M8212「鉄鋼石—全鉄定量方法」⁴⁾に分析方法が規定されている。分析方法は、塩化チタン(III)還元ニクロム酸カリウム滴定法で、定量範囲は、30～72%である。

共同分析のデータ数は 9 である。分析方法は滴定法が 4 件、吸光光度法が 1 件、ICP 発光法が 4 件である。滴定法のうち 3 件が JIS M8212 に準ずるニクロム酸カリウム滴定法であり、1 件が EDTA 滴定法であった。吸光光度法は 1, 10-フェナントロリン吸光光度法である。

試料の分解方法は、王水(もしくは硝酸)＋フッ酸＋過塩素酸で分解後、塩酸にて塩類溶解した方法が 2 件、酸分解後の残渣をピロ硫酸カリウムで融解した方法が 4 件、酸分解後の残渣を炭酸ナトリウムか炭酸ナトリウム＋ホウ酸で融解した方法が 3 件である。一般に、鉄鉱石は試料を酸分解で溶液化することが容易でない場合が多く、

酸によりできるだけ分解した後にろ過し、得られた残渣をフッ化水素酸処理や融解などで分解後、純水や酸で溶液化する手法が用いられている。今回の共同分析でもこれらの方法で試料分解が行われた。

滴定法によるデータは良くそろっていた。ICP 発光法によるデータは、定法と比較するとバラツキが見られる。

カルシウム

データ数は 9 である。分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、王水(もしくは硝酸)＋フッ酸＋過塩素酸で分解後、塩酸にて塩類溶解した方法が 2 件、酸分解後の残渣をピロ硫酸カリウムで融解した方法が 2 件、酸分解後の残渣を炭酸ナトリウムか炭酸ナトリウム＋ホウ酸で融解した方法が 4 件、JIS M8206 のように、酸分解せず初めから炭酸ナトリウムで融解した方法が 1 件であった。

分析値は 1 回目の報告値からそろっており、特に問題はなかった。

マグネシウム

データ数は 9 である。分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、王水(もしくは硝酸)＋フッ酸＋過塩素酸で分解後、塩酸にて塩類溶解した方法が 2 件、酸分解後の残渣をピロ硫酸カリウムで融解した方法が 1 件、酸分解後の残渣を炭酸ナトリウムか炭酸ナトリウム＋ホウ酸で融解した方法が 4 件、JIS M8206 のように、酸分解せず初めから炭酸ナトリウムで融解した方法が 2 件であった。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

マンガン

データ数は 9 である。分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、すべてマグネシウムと同じである。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

ケイ素

データ数は 7 であり、分析方法は重量法が 4 件、ICP 発光法が 3 件である。重量法は、過塩素酸脱水重量法が 3 件で、凝集重量法が 1 件である。ICP 発光法の試料分解方法は、JIS M8206 に準じたアルカリ融解法であるが、JIS の定量範囲(4%以下)を超えているため、試料量を減らし、試料に対する融剤の量を多くして融解を行った。

重量法でも ICP 発光法でも分析値はそろっており、特に問題はなかった。

表 2-1 共同分析結果

単位%

	Fe	Ca	Mg	Mn	Si	C	S
A	45.44 滴	1.77 I	0.157 I	0.0717 I	5.38 重	1.44 燃	1.12 燃
B	—	—	—	—	—	—	—
C	45.50 滴	1.78 I	0.151 I	0.0710 I	5.45 重	1.48 ガ	1.13 滴
D	45.41 I	1.74 I	0.128 I	0.0630 I	—	—	—
E	45.86 吸	1.78 I	0.148 I	0.0711 I	5.40 重+吸	1.44 燃	1.22 燃
F	45.68 滴	1.76 I	0.147 I	0.0713 I	5.48 I	1.31 燃	1.10 燃
G	46.35 I	1.64 I	0.131 I	0.0660 I	—	—	—
H	44.42 I	1.74 I	0.148 I	0.0696 I	5.23 重+I	1.45 燃	1.16 燃
I	45.86 滴	1.74 I	0.152 I	0.0698 I	5.40 I	1.42 燃	1.13 燃
J	44.75 I	1.72 I	0.151 I	0.0684 I	5.23 I	1.38 燃	1.17 燃
平均	45.57	1.74	0.146	0.0690	5.37	1.42	1.15
標準偏差	0.586	0.043	0.010	0.0031	0.100	0.055	0.041
CV%	1.3	2.5	6.8	4.5	1.9	3.9	3.5

滴：滴定法、I：ICP 発光法、吸：吸光光度法、重：重量法、重+吸：重量法+吸光光度法、重+I：重量法+ICP 発光法
燃：燃焼赤外線吸収法、ガ：ガス容量法

表 2-2 共同分析結果

単位%

	LOI	Al	K	P	Zn	Ti	As
A	16.90 重	1.04 I	0.309 I	0.210 吸	0.0186 I	0.0900 吸	0.0140 I
B	16.79 重	—	—	—	—	—	—
C	16.72 重	1.00 I	0.323 I	0.210 I	0.0186 I	0.0894 I	—
D	16.44 重	—	—	—	—	—	—
E	16.38 重	1.09 I	0.286 炎	0.233 I	0.0218 I	0.0898 I	0.0110 I
F	16.59 重	0.99 I	0.343 原	0.194 I	0.0181 原	0.0868 I	0.0102 I
G	—	—	—	—	—	—	—
H	16.44 重	1.04 I	0.301 I	0.200 I	0.0186 I	0.0797 I	0.0129 I
I	16.82 重	0.99 I	0.334 I	0.204 I	0.0197 I	0.0878 I	0.0131 I
J	16.21 重	0.99 I	0.336 I	0.195 I	0.0194 I	0.0834 I	0.0120 I
平均	16.59	1.02	0.319	0.207	0.0193	0.0867	0.0122
標準偏差	0.234	0.037	0.021	0.013	0.0013	0.0039	0.0015
CV%	1.4	3.6	6.6	6.4	6.5	4.4	12

重：重量法、I：ICP 発光法、炎：炎光光度法、原：原子吸光法、吸：吸光光度法

炭素

データ数は7である。分析方法は燃焼赤外線吸収法が6件で、ガス容量法が1件である。燃焼赤外線吸収法は、JIS G1211-3⁵⁾に準じた方法であり、ガス容量法は、JIS G1211-2⁶⁾に準じた方法である。燃焼赤外線吸収法の助燃剤は、純鉄+タングステン+スズやスズのみ、タングステン+スズのところがあった。ガス容量法の助燃剤はスズのみであった。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

硫黄

データ数は7である。分析方法は燃焼赤外線吸収法が6件で、滴定法が1件である。燃焼赤外線吸収法は、すべて炭素と同時に測定を行っている。滴定法は、JIS M8217⁷⁾の附属書1に準じた熱分解-ヨウ素カリウム滴定法である。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

LOI

データ数は7である。分析方法はすべて重量法である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

はじめはデータがばらついたため、「白金ルツボは1050℃で事前に空焼きする。試料1g採取し、1050℃で1時間強熱後、デシケーター中で30分間放冷」という測定条件に統一したところ、データがそろってきた。強熱減量は、4. 強熱減量測定条件についての考察の項目で検討を行っている。

アルミニウム

データ数は7である。分析方法はすべてICP発光法である。試料の分解方法は、王水+フッ酸+過塩素酸で分解後、塩酸にて塩類溶解した方法が1件、酸分解後の残渣をピロ硫酸カリウムで融解した方法が1件、酸分解後の残渣を炭酸ナトリウムか炭酸ナトリウム+ホウ酸で融解した方法が3件、JIS M8206のように、酸分解せず初めから炭酸ナトリウムで融解した方法が2件であった。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

カリウム

データ数は7である。分析方法はICP発光法が5件、炎光度法が1件、吸光光度法が1件である。試料の分解方法は、王水（もしくは硝酸か塩酸）+フッ酸+過塩素酸（もしくは硫酸）で分解後、塩酸にて塩類溶解した方法が5件、酸分解せず初めから炭酸ナトリウムで融解した方法が2件であった。JIS M8206では、カリウムは

適用分析成分となっていない。JIS M8208⁸⁾に原子吸光法による分析方法が規定されている。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

リン

データ数は7である。分析方法はICP発光法が6件、吸光光度法が1件である。吸光光度法はモリブドリン酸青吸光光度法である。試料の分解方法は、すべてアルミニウムと同じである。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

亜鉛

データ数は7である。分析方法はICP発光法が6件、原子吸光法が1件である。試料の分解方法は、すべてアルミニウムと同じである。JIS M8206では、亜鉛は適用分析成分となっていない。JIS M8228⁹⁾に滴定法および原子吸光法が規定されている。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

チタン

データ数は7である。分析方法はICP発光法が6件、吸光光度法が1件である。吸光光度法はジアンチピリルメタン吸光光度法である。試料の分解方法は、すべてアルミニウムと同じである。

分析値はそろっており、特に問題はなかった。

ヒ素

データ数は6である。分析方法はすべてICP発光法である。低値であるため、初めは分析値が若干ばらついた。試料の分解方法は、アルミニウム等と同じである。ICP発光法では感度が悪いと、水素化物発生法を用いたところもあった。JIS M8206では、ヒ素は適用分析成分となっていない。JIS M8226¹⁰⁾に吸光光度法および原子吸光法による規定がある。ヒ素の原子吸光法では、試料の分解方法が、アルカリ融解と酸分解の2種類が採用されている。アルカリ融解後の融成物を塩酸(1+3)で加熱溶解する際に、融成物の温度を高くするとヒ素は低値になるため、煮沸しない程度に穏やかに加熱(約90℃)することが重要である。また酸分解法では、塩酸と硝酸を同時に添加して、ヒ素塩化物としての揮散を防止し、煮沸しない程度に加熱して分解する。ヒ素は、揮散による損失が起りやすい元素なので、注意が必要である。

再分析を行うことにより、最終的な分析値はそろってきた。

4. 強熱減量測定条件についての考察

リモナイトは、天然鉱物で有機物や硫黄、化合水を多く含むため強熱減量の値が大きくなる。強熱減量の値は、リモナイトの吸着等の性能を示す上で重要である。

強熱減量の値に大きな影響を及ぼすと考えられる強熱温度を変化させた。その結果を表3に示す。強熱温度以外は共同分析で統一した測定条件「白金ルツボは1050℃で事前に空焼きする。試料1g採取し、1時間強熱後、デシケーター中で30分間放冷」と同様である。

表3 強熱温度と強熱減量

強熱温度	1回目	2回目	平均
950℃	16.47%	16.53%	16.50%
1000℃	16.98%	17.00%	16.99%
1050℃	17.27%	17.29%	17.28%
1100℃	17.41%	17.63%	17.52%

表3の結果より、強熱温度の上昇とともに、強熱減量の値が増加しているのがわかった。この原因を探るためにリモナイトおよびリモナイトの主成分であるゲーサイト (α -Fe00H、和光純薬工業製) およびレピドクロサイト (γ -Fe00H、和光純薬工業製) の熱分析を行った。結果を図1から図3に示す。

この結果より、リモナイトは α -Fe00Hや γ -Fe00Hと同じく300℃付近で大きな減量が見られる。これは、Fe00Hの水酸基の脱離と考えられる。試薬の α -Fe00Hおよび γ -Fe00Hには、300℃より高温では目立った減量が見られないが、図1のリモナイトでは、1000℃付近まで少しずつ減量があり、さらに1100℃前後で大きな減量があることがわかった。

この原因を探るために、強熱減量測定後の試料について炭素・硫黄分析および蛍光X線分析を行った。炭素・硫黄分析結果を表4に示す。測定方法は、燃焼赤外線吸収法(HORIBA製 EMIA820)である。

表4 強熱温度と炭素・硫黄分析値

強熱温度	炭素	硫黄
950℃	0.013%	0.18%
1000℃	0.007%	0.019%
1050℃	0.012%	0.008%
1100℃	0.003%	0.005%

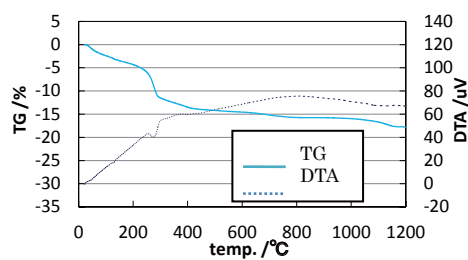


図1 リモナイトの熱分析結果

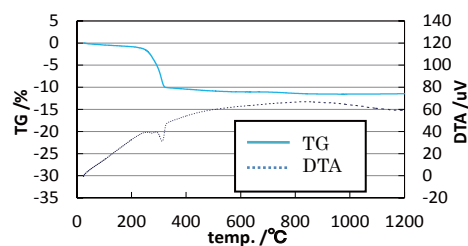


図2 α -Fe00Hの熱分析結果

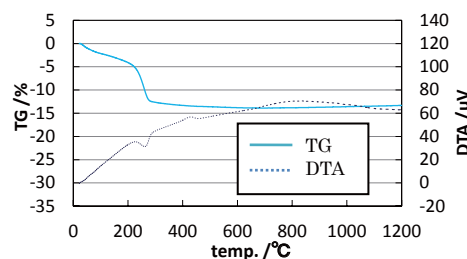


図3 γ -Fe00Hの熱分析結果

表4の結果より、強熱温度により硫黄の値が大きく減少していることがわかった。蛍光X線分析法では、強熱測定後の試料に融剤を10倍量混合し、ガラスビードを製作して定量分析を行ったが、硫黄以外の成分に変化は見られなかった。

以上の結果より、950℃から1100℃の間の減量は、何らかの硫黄化合物が変化していると考えられる。

5. 結論

今回の共同分析では、リモナイトを対象試料として採り上げた。リモナイトに限らず、ICP発光法によるJISの制定が進んでおり、ICP発光法の利用が広まっている。ICP発光法では分析作業の省力化が可能であり、製造現場等では、作業効率化のため非常に喜ばしいことである。一方、今回のリモナイトでは主成分である鉄の分析に滴定法での測定が必須であり、ケイ素の含有量が多い鉱物の場合は、重量法が必要になる。滴定法や重量法などの

熟練が必要な技能は、分析を行う機会の減少に伴い、衰退していると考えられる。ICP 発光法の利用が進んだとは言え、全ての分析を行うことは不可能であり、今後も滴定法や重量法の技能の習得は必要である。共同分析をこのような熟練が必要な技能の習得の場に利用できると良いと思われる。

今回は、強熱減量が多い天然鉍物のため、強熱減量の測定条件について検討を行った。強熱減量は高温で強熱し、減量分を測定するだけの簡単な作業であるが、強熱温度により分析値が大きく変化することがわかった。測定の目的により、強熱減量の測定条件の設定が必要である。

謝辞

日常業務でお忙しい中、共同分析にご協力いただき、非常に有用なご意見をいただきました東海無機分析化学研究会の各機関の皆様にご心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS M8700:2013 「鉄鉍石及び還元鉄—用語」
- 2) 日本分析化学会編：“試料分析講座 鉄鋼分析”p173, 丸善出版(2011)
- 3) 日本工業規格 JIS M 8206:2014 「鉄鉍石—ICP 発光分光分析方法」
- 4) 日本工業規格 JIS M8212:2005 「鉄鉍石—全鉄定量方法」
- 5) 日本工業規格 JIS G1211-3:2011 「鉄及び鋼—炭素定量方法— 第3部：燃焼—赤外線吸収法」
- 6) 日本工業規格 JIS G1211-2:2011 「鉄及び鋼—炭素定量方法— 第2部：燃焼—ガス容量法」
- 7) 日本工業規格 JIS M8217:1994 「鉄鉍石—硫黄定量方法」
- 8) 日本工業規格 JIS M8208:2013 「鉄鉍石—カリウム定量方法」
- 9) 日本工業規格 JIS M8228:1997 「鉄鉍石—亜鉛定量方法」
- 10) 日本工業規格 JIS M8226:2005 「鉄鉍石—ひ素定量方法」

無機系排水からの有価金属回収

木下 武彦、柴田 信行、野々部 恵美子、小野 さとみ

Valuable Metal Recovery from Effluent of Inorganic System

Takehiko KINOSHITA, Nobuyuki SHIBATA, Emiko NONOBE and Satomi ONO

Abstract : Continuous counter-current foam separation was examined to recover Au(III) from hydrochloric acid solution of binary metals of Au(III)/Cu(II). A nonionic surfactant(PONPE) was used due to the strong affinity to Au(III). The operational perspective of this method was shown with foam diameter and the balance of up/down flow in Fig. 7. Additionally, the size effect of the column diameter was also discussed.

1. 緒言

貴金属や希土類を含めた希少元素はほぼ輸入に依存し、またその世界需要に対する国内需要の比率も極めて高い。一時期ほどに無いにせよ、その価格動向と輸出量は生産国の政治・軍事状況等に大きく左右され、長期的な安定供給を望むには困難な状況にある。この状況を踏まえ、国内では「都市鉱山」という概念の下、廃棄物や生産端材からの分離回収技術を含めた包括的社会システム構築を進めている。しかし現状では、リサイクル拠点への廃棄物等の輸送や収集・分別コストが大きな比重を占める集約型処理の課題がある。さらに湿式・乾式を問わず分離技術は一般的に極めてエネルギー・労働集約型であり、それ故高環境負荷への対策コストも無視できない。また、排水・廃水を「第2都市鉱山」と見なして「採掘」する動きも見られる¹⁾が、基本的には多種・多量な夾雑物中での低濃度・低含有量であるため、現状では微生物を用いた手法²⁾以外の回収技術の確立は充分ではなく、全国の工業・鉱業生産拠点や廃水・排水発生拠点等への対応が難しい。廃製品や排水等からの未回収分の総計は、元素によっては国内の静脈マテリアルフローの大半を占めるため、分散排出源に有効な新規分離法の開発が待たれる。

上述を踏まえて本研究では、泡沫分離法に着目し、従来技術よりも低環境負荷・高効率・低コスト・工程簡略化を満たす、希少元素の国内静脈リサイクルにおける小規模分散処理に向けた要素技術の確立を目指す。

水溶液中からの微量成分の濃縮に優れて、簡素な装置

で低コスト運用できる泡沫分離法は、低環境負荷な特徴を有する。同法は工業分野においてバルク液の清澄化の手段として用いられ、泡沫に溶液中の有機物や疎水性の不純物を吸着させ除去できる。我々は視点を変えて、同法を排水中に含まれる有価物の選択的分離濃縮回収の手段として研究開発を行ってきた。その結果、特定の金属に親和性を示す界面活性剤のみを用いて、従来法では得られなかった高度な分離性能を発揮する画期的な新規分離手法（連続向流泡沫分離法）^{3,4)}を提案し、多種・高濃度夾雑物を含む溶液から希少元素を微量な高純度濃縮液として完全回収⁵⁾した。

本法は分離塔への送液ポンププレス化も可能で、エアポンプ、分離塔、界面活性剤等に酸溶液と、系の構成要素が極少である。消費電力も金魚ポンプ程度に加え、高いスケールメリット⁶⁾と低い設置・運転コストを特徴とするため、装置のポータブル化も可能である。輸送・貯蔵コストが問題となるこれまでの集約型大量処理に対して、全国に分散する排出拠点到オンサイトで簡便な本法が設置されれば、これまで低採算性により廃棄されていた低濃度廃液等からも回収でき、現在よりもさらに効率的な小規模分散処理への移行に繋がり、「都市鉱山」が次の段階を迎えるであろう。加えて、海洋熱水鉱床の調査・資源回収での展開など、我が国が永年渴望してきた陸海における資源自給化に繋がり、環境対策や我が国の経済活動の安定化（生産拠点の海外移転を抑える等）はもとより、外交においても寄与するところが大きいと云える。

本稿では名大エコトピア科学研究所の協力の基に、連続向流泡沫分離法における各種の影響因子を体系的に明らかにし、当分離法のスケールアップなどの実用化を視野に入れた設計指針の提示を目的とした。

2. 実験

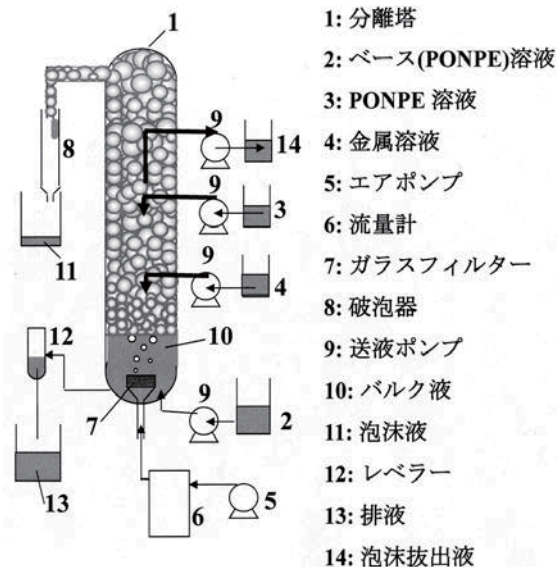


図1 実験装置図

実験装置の概略図を図1に示す。界面活性剤には非イオン性PONPE 20 (エチレンオキシド平均付加モル数20)を用いた。分離実験は連続操作で行った。分離塔の塔高は800 mmで、塔径30 mmと60 mmの2種を用意した。従来法に比べて本装置の特徴は、泡沫相へ溶液を滴下するデバイスを加えたことである。分離実験では、泡沫相へPONPE 溶液ならびに金属溶液を個別かつ同時に滴下し、回収率と分離度の両立について検討した。金属溶液は金と銅を20ppm 含み、PONPE を含まない2N 塩酸溶液を用いた。ベース液は0.10 wt%のPONPE を含む2N 塩酸溶液であり、送液ポンプを介して塔下部のバルク液を形成し、その流量を2.5 ml/minとした。バルク液に導入する空気流量は40 ml/minとした。実験はすべて室温にて行い、定常状態に達した後に測定を開始した。泡沫液および排液を一定の間隔で採取して希釈後、ICPにて金属濃度を測定した。

なお、従来の泡沫分離法ではベース液中に界面活性剤

他に金属などの回収対象物が含まれており、送液ポンプを介して塔下部のバルク液へと注がれ、液相で気泡との会合に至って泡沫相へと移る。

3. 実験結果および考察

図2に泡沫相の様子を示す。泡沫相は、界面活性剤により安定化された気泡(泡沫)、および泡沫の間隙に存在する同伴水から構成される。界面活性剤もしくは捕集剤に親和性を有する回収物は、泡沫表面への吸着および同伴水中への分配を通じて回収される。一方、親和性を有しない夾雑物は同伴水のみが存在する。泡沫相が分離塔を上昇する過程において、同伴水は重力により下方に排水され、相内で回収物の濃縮が促進される。

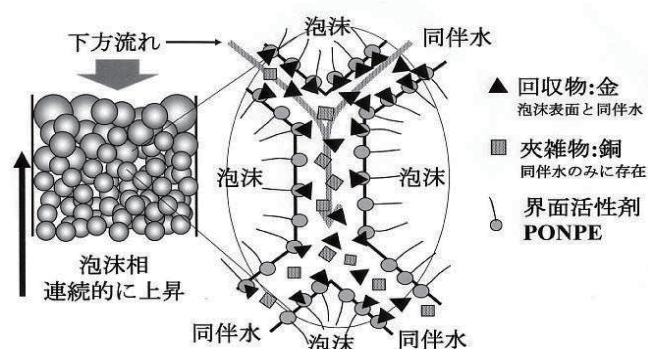


図2 泡沫相の様子

ここで泡沫相の挙動を調査するため、先ず泡沫相における液ホールドアップ(含水率)と平均泡径の関係を把握し、次に泡沫相中の気液流動について、上向き流れと下向き流れの分離性能への影響を調査した。さらに塔径の違いによる分離性能への影響についても調査した。

3.1 泡径と液ホールドアップの相関

塔径30 mmの分離塔を用いて、孔径の異なるガラスフィルターを3種類(G0, G1, G2)用意して泡径を0.4~2.6 mmの範囲で制御し、分離塔のPONPE 溶液滴下位置より15 mm上方での泡沫を、ガラスプローブを介したチューブポンプにて一定速度で抜き出し、液ホールドアップを算出した。また平均泡径はプローブ近傍の泡沫を写真撮影して決定した。その結果を図3に示す。泡径が大きくなるにつれて、液ホールドアップは小さくなった。全てのプロットは一つの曲線上に載り、両者は強い相関関係にある。一番小さい泡径(0.4 mm)での液ホールドアップは

0.085 であり、一番大きい泡径 (2.6 mm) では 0.005 となった。本操作において泡径は、回収に影響を及ぼす泡沫総表面積と、分離に影響を及ぼす液ホールドアップを同時に規定するため、最重要な操作因子であるといえる。

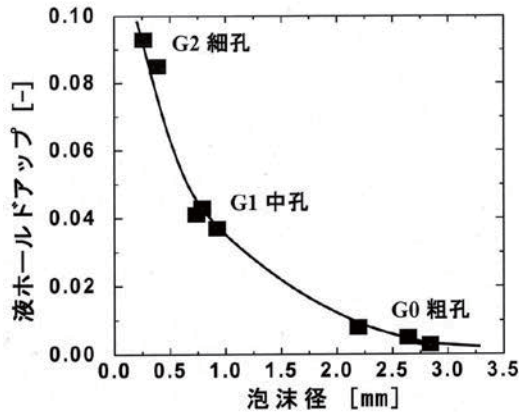


図3 泡径と液ホールドアップの相関

3.2 塔径30 mmにおける泡径・液ホールドアップの分離への影響

図4 は平均泡径 (a) もしくは液ホールドアップ (b) による金回収率ならびに分離度への影響を示す。泡径が拡大するにつれて金回収率が低下し、一方で分離度は増加した。ここで100 %の金回収率を維持できた泡径は0.26~

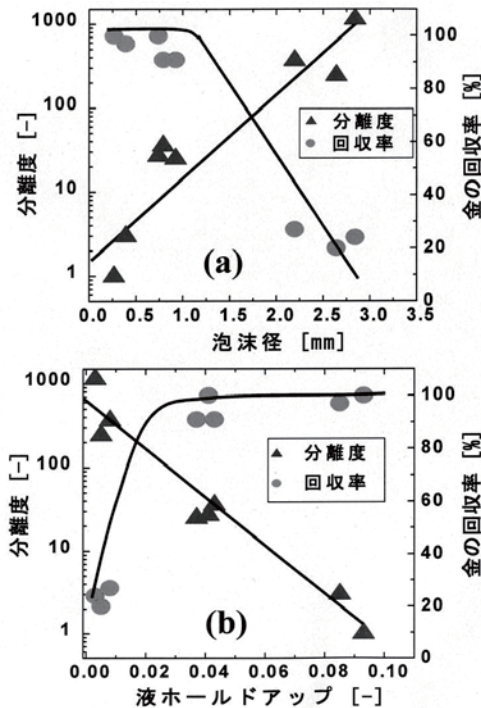


図4 泡径ならびに液ホールドアップにおける分離性能への影響

0.75 mmの範囲であった。0.75 mm を超えて2.8 mm へと泡径が拡大するにつれて、吸着媒体である泡沫総表面積は約3.7分の1 まで縮小し、吸着容量以上の金イオンは下方のバルク液へと洗い流され、回収率は24 %へと低下した。また、泡径の拡大により同伴水の下方排水がより容易となるため、溶液滴下による泡沫相の洗浄が促進され、分離度は泡径0.26 mm での1から泡径2.8 mm での1143 へと著しく向上した。次に金濃縮比に関しても、泡径0.26 mm での0.4から泡径2.8 cm での6.8 と、泡径拡大による向上が確認された。以上より平均泡径が分離特性に及ぼす影響については、金回収率と分離度、金濃縮比はトレードオフの関係にあった。

また、泡径とは逆比例関係にある液ホールドアップの分離特性への影響については図 4(b)に示すように、泡径の影響とは逆の傾向が見られた。

3.3 塔径30 mmにおける塔内気液上下流の分離への影響

空気流量の分離への影響を図5(a)に示す。ここでは、G0 フィルター (泡径2.2 mm、液ホールドアップ0.008) を用いた。これまでに行った他の系と同様に、空気流量の増加に対して金回収率は増加し、分離度は低下した。

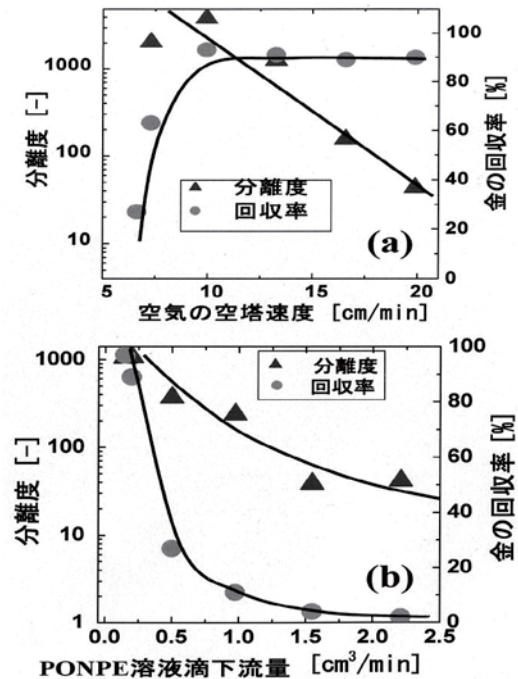


図5 空気の空塔速度ならびにPONPE溶液滴下流量における分離性能への影響

これは滴下する金属溶液に対して、吸着媒体である泡沫の生成速度の増加により金が吸着され易く回収率は増加し、また泡沫相内の滞留時間の低下に伴う洗浄不足と泡沫液の体積増加による金の濃度希釈により分離度は低下するためである。

次にPONPE溶液の滴下流量の分離への影響を図5(b)に示す。滴下流量の増加に伴い、回収率と分離度共に低下を示した。泡沫表面に吸着している金に対して、過剰なPONPE溶液の滴下による金の洗い流しのため、両指標とも低下した。

3.4 塔径の分離への影響

図6 は、塔内径30 mmおよび60 mmにおけるPONPE溶液の滴下線速度の分離への影響を示す。泡径は2.2 mm とし、各塔内径における空気流量や金属溶液の滴下線速度は6.6 cm/min および0.07 cm/min に揃えた。2つの塔径において、金回収率に関しては100%回収可能な線速度範囲は同じであるが、塔内径が大きい場合には線速度の増加に対するAu(III)回収率の低下が抑えられている。

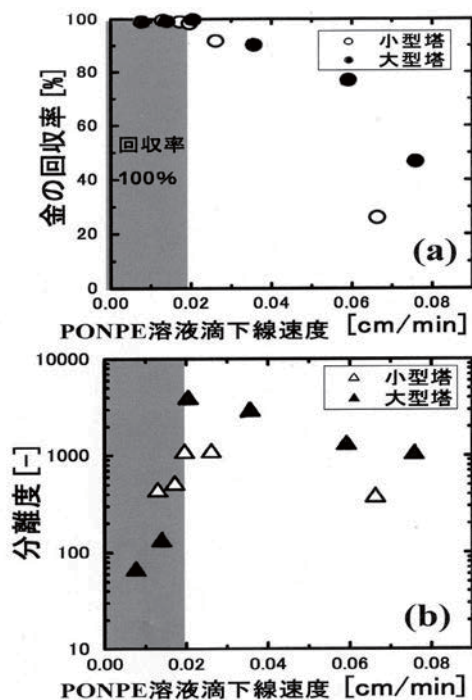


図6 塔径の分離性能への影響

また分離度に関しては、塔径30 mmでは1060に対し、塔径60 mm では3840 と約4 倍に向上した。このことは、塔

径が大きいほど滴下溶液が壁を伝って流れにくく、より均一に泡沫相内に分散して下方排水を促進するためと考えられる。金濃縮比に関しても塔径30 mmの4 から塔径60 mm では6.8に向上した。

以上より、塔径が大きいほど金回収率の低下が抑えられ、分離度と金濃縮比が向上することがわかった。さらに、金回収率と分離度の最適条件は塔径に依存せず0.02 cm/min であった。これより本系のスケールアップ時の重要な操作指針は、小型塔の最適分離条件から得られることを示唆している。

3.5 本系における操作因子と分離性能の相関

図7 に本分離法の操作因子と分離結果の相関図を示す。分離の支配因子は泡径もしくは液ホールドアップの設定であり、泡径が小さく液ホールドアップが高い場合には高回収率であるが低分離度となり、本操作に適さない。大きな泡径を採用して、次に泡沫相内の気液向流バランスによる分離最適化を行う必要がある。これまでの結果から、空気流量を抑えてPONPE溶液の滴下流量も抑えることで分離度のみならず回収率も高められることが、分かった。この条件下で、金属溶液の滴下流量を適切に調節すると、金回収率を100%にすることができる。

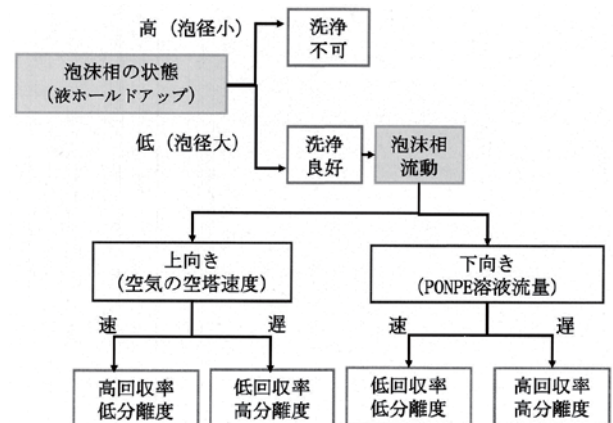


図7 本分離法における操作因子と分離結果の相関図

4. 結言

本系における泡径や塔内気液上下流の分離性能への影響を調査した結果、液ホールドアップと泡径の相関は非常に高く、泡径が大きいほど分離に有利であることが判った。気液上下流については、空気流量を抑えて PONPE 滴下流量も低くすると、高分離度・高回収率を両立させ

得る事が判った。また、塔径に関わらず PONPE 溶液滴下流量の分離最適条件は一定であり、スケールアップ時の重要な指針となる。このことは、最適条件の滴下線速度が小径塔と同じであるため、処理量増大にもつながり、塔径が大きいくほど高分離・高濃縮となる特性と併せて、本法のスケールアップのメリットは非常に大きい。

本研究は平成 21 年度～26 年度まで名古屋大学エコトピア科学研究所との共同研究として実施された。なお、本研究の一部は環境省科研費 (3K123006) によって行われた。また、本分離法は平成 28 年度リサイクル技術開発本多賞 (第 21 回) を受賞した。本研究を遂行するにあたり、名古屋大学エコトピア科学研究所の鈴木憲司教授、伊藤秀章教授、市野良一教授、工学研究科の二井晋准教授 (現鹿児島大教授) にご指導、ご助言を賜り、厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 水環境学会誌 **37(A)**, [2], 2014, pp.41-70.
- 2) 水環境学会誌 **37(A)**, [2], 2014, pp.61-65.
- 3) 名古屋市工業研究所 研究報告 92, 2007, pp.1-7.
- 4) 特許第 4500910 号
- 5) *Sep. Purif. Technol.*, **78**, 2011, pp.181-188.
- 6) *Sep. Purif. Technol.*, **116**, 2013, pp.335-341.

ナノ・マイクロ領域のマルチスケール表面処理に関する研究

八木橋 信

A Study of Nano and Micro Surface Treatments

Makoto YAGIHASHI

1. はじめに

本稿では、平成 25 年から平成 27 年度にかけておこなった産業技術総合研究所との共同研究について報告する。本研究では、産業技術総合研究所が持つ技術シーズであるナノ領域の表面機能化技術を産業応用に結びつけることを目的とし、産業化に適したナノ・マイクロ領域のマルチスケールな表面処理技術の確立を目的とした。ここでは、水や油に対して高い疎媒性をもつ表面を実現するため、マイクロメートルオーダーの微細構造表面にナノメートルオーダーの分子膜を処理し、イオン液体を浸潤させた表面の研究¹⁾と、高い防食性と生物がもつような自己再生性を実現するため、sol-gel 反応に基づく自己組織化の特性を利用し、層間に防錆剤を含む透明な多層膜を銅表面へ形成することで、2000 時間もの塩水噴霧試験にも耐えうる処理を実現した研究²⁾について報告する。

2. 極限環境下でも安定な超疎媒表面¹⁾

材料表面の汚れや腐食を防ぐため、固体表面に付着した液体を速やかに除去できる表面処理技術の開発は、基礎研究のみならず実用研究においても大きな注目を集めている。これまでは、表面に滴下した液滴が球状にまわり滑落していく印象の強さから、蓮の葉表面の超撥水機能を模倣した表面処理手法が数多く開発されてきた。最近では、水だけではなく、油などの表面エネルギーの低い液体や粘性の高いエマルジョンさえ容易に滑落させることができる画期的な表面処理手法も報告されている。しかしながら、表面に露出した微細構造に依存する従来の手法は、複雑な製造工程や目詰まりに対する弱さが欠点となり、実用化の大きな妨げとなっている。

本研究では、従来のような、表面の微細構造化により液滴の静的接触角(θ_s)を極限まで大きくして滑落性を高めるのではなく、接触角ヒステリシス($\Delta\theta$:前進接触角(θ_A)と後退接触角(θ_R)の差)を制御することで、液

滴の滑落性を向上させる方法に着目した。 $\Delta\theta$ が小さい表面では、 θ_s の値が大きくなっても、わずかな傾斜(TA:Tilt angle)でも液滴を滑落させることができる。このような表面を実現するため、材料表面に表面エネルギーの低い液体を保持できる表面を開発した。低表面エネルギーをもつ液体には 200 °C 以上の高温下や高真空中でも安定なイオン液体(IL)である 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromethyl sulfonyl)imide を用いた。まず、真空紫外光により光洗浄したシリコンウエハを 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (D_4^M)の蒸気に 180-200 °C 下で 2-3 日間曝し、自己組織化過程により直径 0.5-3.0 μm の粒子が積み重なった粒子膜を形成した(図 1(a), (b))。次に、IL を安定に保持するため、表面を真空紫外光で洗浄した後、(3-aminopropyl) triethoxysilane の蒸気で処理し、粒子表面の表面エネルギーと IL の表面エネルギーのマッチングを図った。この処理により、IL は粒子内に均一に含浸し、図 1(c), (d) に示すような表面が平滑な IL 膜を得た。

製作した表面の評価のため、複数のプローブ液体を用いた θ_s , $\Delta\theta$, TA の結果を表 1 に示す。すべての液体で $\Delta\theta$ は 3° 未満と接触角ヒステリシスは非常に小さく、液滴はわずかに傾けただけで滑落した。*n*-デカンの例では、超撥油表面($\theta_s > 160^\circ$)で TA が 5.3° という従来の報告に対して、開発した表面ではわずか 3.7° 傾けるだけで液滴が滑落することが明らかとなった。さらに、加熱後(250 °C / 12 時間)、真空下に放置後(0.7 Pa / 24 時間)、真空紫外光(172 nm / 20 分)照射といった極限環境下でも表面特性に変化がないことが確認できた。

3. 高耐食性層状無機/有機複合皮膜²⁾

多くの工業国において、金属の腐食による損失が試算されており、一般的に国内総生産の数パーセントを占めるともいわれている。このため、金属の耐食性を向上さ

せるため、表面を疎水化、さらに超撥水化する研究は、幅広い分野で報告されている。

本研究では、表面がフラットでかつ透明であり、表面が疎水性で接触角ヒステリシスが低いいため付着した液滴が容易に滑落し、さらに層状であるため最表面の特性が劣化した時には表層を引き剥がすことで疎水性が復活する、高い耐食性を示す皮膜を開発した。加水分解や凝縮のプロセスに基づいた、機能性の有機シランとテトラアルコキシシランの sol-gel 反応によって、自己組織化によるナノスケール(～3.5 nm)の層状皮膜を形成した。本皮膜の前駆体はエタノール/0.01M 塩酸の中に、*n*-Decyltriethoxysilane(C_{10})と Tetramethoxysilane、そして腐食抑制剤である Tolyltriazole(TTA)を添加し、室温で 24 時間攪拌して作成した。この前駆体を光洗浄した Cu(99.85%) 表面へスピンコートして、皮膜を形成した。この皮膜を L- C_{10} /TTA と呼び、比較のため TTA を含まない皮膜も作成し、これを L- C_{10} とする。

皮膜の耐食性は 2 種類の方法で確認した。一つは、L- C_{10} /TTA と L- C_{10} の表面へナイフを用い 11 本の傷をつけて 24 時間 5 wt.% の塩水に浸漬する方法、もう一つは JIS Z 2371 に基づく中性塩水噴霧試験である。塩水への浸漬の結果を図 2 に、中性塩水噴霧試験(2000 時間)の結果を図 3 に示す。図 2(c) の XPS のスペクトルは傷の部分であり、L- C_{10} /TTA では Cu(I)-TTA 錯体が形成されていることが示唆され、TTA が傷ついた層間から染み出し、Cu の腐食を防いでいると考えられる。図 3 では L- C_{10} /TTA の皮膜が Cu 表面を完全に保護していることを確認した。

皮膜の自己再生性については、表面を光洗浄して親水化し、最表面をテープで引き剥がすことで、7～8 回ほど疎水性が回復することを確認した。

4. おわりに

本共同研究は、持続可能な社会を構築するため、環境負荷を低減する基板技術の開発と産業への応用を目指して進められた。当初から特別に費用やエネルギーのかかる設備を利用しない手法を志向してきたが、研究を進めるうちに材料自体も汎用元素とも呼ばれる、ケイ素や炭素など地球上に豊富にある材料を、生物がそうするように、常温常圧で処理するプロセスの開発にも注力するようになった。このようなアプローチは環境負荷低減のみならずコストの削減にもつながると今後も期待できる。

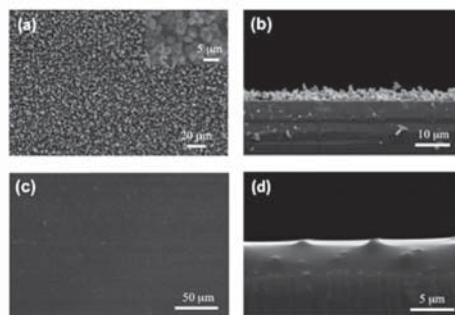


図 1 処理表面の電子顕微鏡による観察画像¹⁾
D₄^Hの自己組織化による微細構造: (a)上面, (b)側面
IL を浸潤させた表面: (c)上面, (d)側面

表 1 各液体の θ_s , $\Delta\theta$ と 5 μ L での TA¹⁾

プローブ液体	θ_s (°)	$\Delta\theta$ (°)	TA (°)
水	51.1 ± 1.0	1.4 ± 0.4	3.0 ± 0.7
ジヨードメタン	52.4 ± 1.2	2.5 ± 1.4	2.3 ± 0.6
ヨードベンゼン	27.7 ± 1.3	2.2 ± 1.0	1.3 ± 0.5
<i>n</i> -ヘキサデカン	33.0 ± 0.8	1.8 ± 0.8	2.0 ± 1.1
<i>n</i> -テトラデカン	28.7 ± 0.7	1.1 ± 0.8	2.3 ± 1.6
<i>n</i> -ドデカン	24.4 ± 0.3	1.6 ± 0.6	3.8 ± 2.2
<i>n</i> -デカン	17.0 ± 1.7	1.6 ± 2.2	3.7 ± 1.2

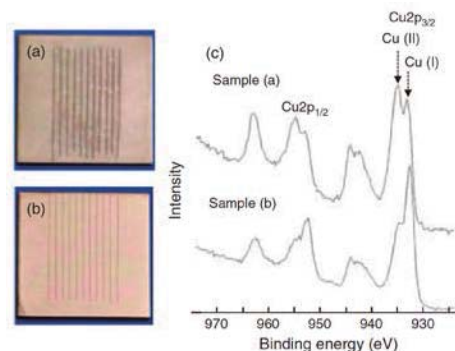


図 2 塩水への浸潤した試料と傷部分の XPS 結果²⁾
写真: (a) L- C_{10} , (b) L- C_{10} /TTA XPS スペクトル: (c)

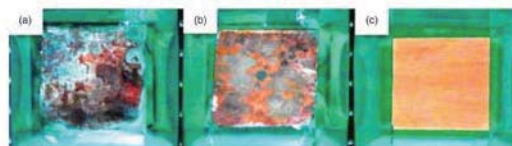


図 3 2000 時間の中性塩水噴霧試験の結果²⁾
(a) Cu, (b) L- C_{10} , (c) L- C_{10} /TTA

参考文献

- 1) Daniel F. Miranda, Chihiro Urata, Benjamin Masheder, Gary J. Dunderdale, Makoto Yagihashi and Atsushi Hozumi : *APL Materials*, **2**[5], pp. 056108-1 ~ 056108-6 (2014)
- 2) Matt W. England, Chihiro Urata, Gary J. Dunderdale, Makoto Yagihashi, and Atsushi Hozumi : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**[9], pp. 9166 ~ 9172 (2016)

環境浄化を目的とした 新規高性能炭素複合酸化チタン光触媒の開発

川瀬 聡、林 朋子、小野 さとみ

Development of Carbon Compositd TiO₂ Photocatalyst for Environmental Cleanup

Satoru KAWASE, Tomoko HAYASHI and Satomi ONO

1. 緒言

近年、地球温暖化や水質汚染等をはじめとする環境問題への取り組みが重要性を増しており、環境浄化技術として光触媒への注目度が高まっている。太陽光を利用したクリーンエネルギーをもたらす光触媒反応は日本発の環境浄化技術として、広範囲にわたって研究されている。光触媒材料の中で最も研究が盛んな酸化チタンは、安全かつ安価である上に、強力な酸化還元力を持つ。さらに白金や銅化合物などの助触媒を担持することにより、光触媒活性を向上させることができる¹⁾。また、活性炭などを複合化して、光触媒活性を高効率化した研究も行われている^{2),3)}。特に汚染物質の濃度が低い環境では、複合化した活性炭などの吸着能によって、酸化チタン近傍に汚染物質を濃縮することにより、汚染物質の分解効率を高めることが期待できる。

我々は、これまでにゾルゲル法⁴⁾により複数のチタンアルコキシドを出発原料とした酸化チタン粉体を作製し、その光触媒活性を調べた。その結果、チタンイソプロポキシドを出発原料とし、600℃で加熱処理した粉体の光触媒活性が最も高いことを報告している⁵⁾。また、様々な炭素種を複合化したところ、活性炭を複合化したときに、光触媒性能が向上することがわかっている。本研究では、炭素種として活性炭を用いた炭素複合酸化チタン粉体の合成条件を最適化することにより、光触媒性能をさらに高めることができるかどうかを調べた。

2. 実験

2.1 試料調製

室温下において、0.4 mol/L 程度のチタンイソプロポキシド（関東化学株）エタノール溶液を、500 rpm で攪拌した水中にゆっくりと滴下した。チタンイソプロポキシドを加水分解して生じた白色沈殿の懸濁液をろ紙5種Cを用いて吸引ろ過し、風乾して酸化チタンのゲル粉体を得た。このゲル粉体に活性炭を乾式混合した後、真空炉で加熱処理することにより、炭素複合酸化チタン粉体を調製した。本研究では、加水分解時の水の体積量、活性炭の複合量及び、加熱処理温度を以下に示したように条件を変えて行った。チタンイソプロポキシドの加水分解に用いる水の量は体積比でエタノールに対して1~10倍、活性炭の複合量は8~20 mass%とした。加熱処理は、80 mg 程度の試料を用いて、真空中500℃と600℃で行った。

2.2 光触媒活性評価

酸化チタン粉体の光触媒活性は、メチレンブルー（MB）分解試験により評価した。参照試料としてJRC-TiO-4（触媒学会）を使用した。MB水溶液150 mLに粉体試料15.0 mgを懸濁させ、超音波分散を行ったあと、暗所にてマグネチックスターラーで十分な時間攪拌してMBの吸着を飽和させた。MBの初期濃度を調整することで、吸着が飽和した時点でのMB濃度が一定となるようにした。その後、ブラックライト蛍光灯（FL20S BL-B）を用いて1.0 mW cm⁻²の照射強度で紫外光を照射した。分光光度計（PD-303、楸アペレ）を用いて、紫外光照射前と照射開始から0.5時間毎に2.5時間までの664 nmにおける吸光度を測定し

た。吸光度の経時変化から、MB 分解の反応速度定数 k を式 (1) から算出し、光触媒活性を評価した。

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad \dots (1)$$

ここで、 c は紫外光照射後の MB 濃度、 c_0 は初期の MB 濃度、 t は紫外光照射時間である。

一方、遮光した暗条件で MB の分解が起こらないことを確認した。

3. 結果と考察

チタンイソプロポキシドの加水分解時の水の添加量を体積比でエタノールに対して 1、5、10 倍と変えて調製した酸化チタンゲル粉体を加熱処理して作製した酸化チタン粉体の光触媒活性を調べた結果、水の体積量を 10 倍としたときに最も高い光触媒活性を示した (図 1)。そこで、水の体積量 10 倍で調製した酸化チタンゲル粉体に活性炭を混合し、真空中で加熱処理を行ったところ、活性炭を燃焼させることなく炭素複合酸化チタン粉体を作製することができた。

図 2 に活性炭の複合量を 8、12、16、20 mass% と変え、それぞれについて、500 °C と 600 °C の加熱処理で作製した炭素複合酸化チタン粉体の光触媒活性を調べた結果を示す。全体的に 600 °C で作製した試料の方が 500 °C で作製した試料よりも高い活性を示した。活性炭の複合量では、複合量を増加させるに従い高い活性を示し、16 mass% で最も高い値を示したが、20 mass% の複合量では逆に低下した。

この最も高い光触媒性能を示した 16 mass% の活性炭複合酸化チタン粉体の光触媒性能は、目標とした参照触媒 TiO-4 の 63% 程度であったが、活性炭を複合化しない試料に比べて 142% という高い性能を示した。これは活性炭の吸着能との相乗効果によって、酸化チタン表面における MB 分解効率が向上したものと考えられる。一方、活性炭の複合量を増やしすぎると紫外線が遮蔽されるため、複合量が 20 mass% 以上では光触媒性能が低下するものと考えられる。

4. 結言

チタンイソプロポキシドを出発原料とし、活性炭を複合化した酸化チタン粉体について、メチレンブルー分解による光触媒活性の評価を行った。その結果、活性炭を複合化した粉体ではメチレンブルー分解性能が向上し、

炭素量が 16 mass% のとき光触媒活性が最大となった。

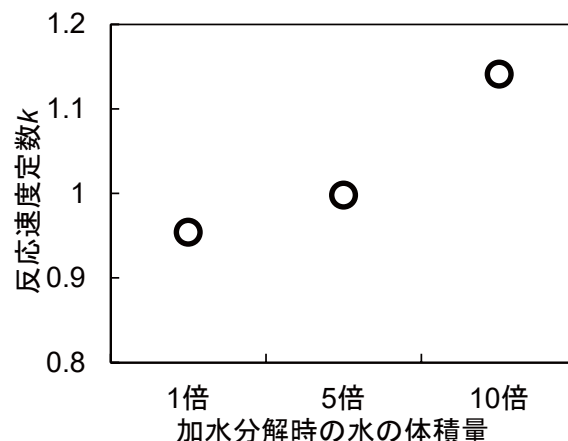


図 1 加水分解時の水の体積量を変化させて作製した酸化チタン粉体における光触媒反応速度定数

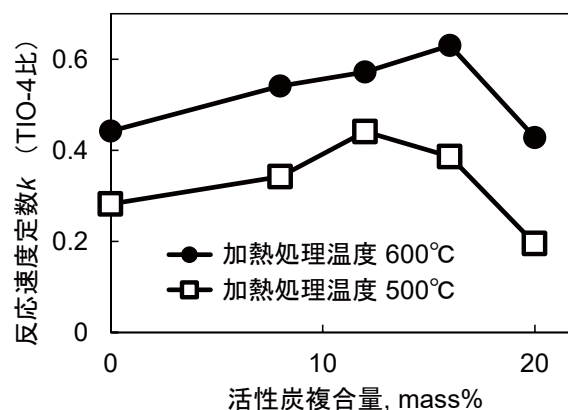


図 2 異なる活性炭複合量における酸化チタン粉体の光触媒反応速度定数

参考文献

- 1) B. Kraeutler, A. J. Bard : *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, pp. 2239-2240 (1978).
- 2) N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama : *J. Phys. Chem.*, **99**, pp. 9986-9991 (1995).
- 3) H. Uchida, S. Itoh, H. Yoneyama : *Chem. Lett.*, pp. 1995-1998 (1993).
- 4) 作花済夫 : “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社, p. 13 (1988).
- 5) 川瀬聡, 小野さとみ : 日本化学会第 90 春季年会講演予稿集 3D1-55 (2010).

溶媒抽出法の有機相中へのイオン交換樹脂の導入と ネオジムとジスプロシウムの分離への応用

柴田 信行、市野 良一*

Introduction of Ion Exchange Resin into Organic Phase in Solvent Extraction and
Application to Separation of Dy/Nd

Nobuyuki SHIBATA and Ryoichi ICHINO*

1. 緒言

溶媒抽出法による金属イオンの分離は、金属イオンを捕捉する官能基と親油性の疎水基を有する抽出剤と呼ばれる物質が、水相から選択的に金属イオンを抽出することにより行われる。溶媒抽出法は、多くの元素の精製法として用いられている。しかし、化学的性質の類似した元素同士を分離することは困難であり、特に希土類元素は、工業的にはホスホン酸官能基を有する 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPNA) を用いて溶媒抽出されるが、単位操作では十分に分離されない。

イオン交換樹脂は、一般的に架橋ポリスチレンのベンゼン環に官能基を導入した構造を有する吸着材である。しかし、導入可能な官能基に限られるので、陽イオン交換樹脂や陰イオン交換樹脂のように、イオンの電荷の符号だけ区別され、同符号のイオンを相互分離する能力は乏しい。

筆者らは、EHPNA などの抽出剤による溶媒抽出法が弱酸による平衡を利用した分離であることに着目した。油相中に強酸のスルホン酸官能基のイオン交換樹脂を導入することにより、イオン交換樹脂が平衡生成物から金属イオンを吸着し、金属イオンの抽出反応が促進されて選択的分離が達成されるのではないかと考えた。そこで、溶媒抽出法とイオン交換樹脂法のどちらの単位分離操作を用いても分離が困難な、ネオジム磁石中の希土類であるネオジムとジスプロシウムを対象元素として選択的分離を検討した。

2. 実験

2.1 試薬

水相とする金属イオン溶液は、ネオジムとジスプロシウムの酸化物を塩酸に溶解させ 100000 ppm とした溶液を原液とし、これを 1000 ppm とする量を加え、所定の pH になるようにイオン交換水と塩酸で希釈して調製した。有機相の溶液は、EHPNA 5 vol% のノルマルドデカン溶液を使用した。

イオン交換樹脂は架橋ポリスチレンにスルホン酸基の導入された構造の三菱化学製 DAIION RCP160M を真空乾燥した後、シリカゲルを乾燥剤としたデシケター中で保管したものを使用した。

2.2 油相中でのイオン交換樹脂による吸着実験

油相中の EHPNA と金属イオンの化合物からイオン交換樹脂がイオンを吸着するかどうか、以下に示すように、抽出と吸着に操作を分けて行い、金属イオンの移動を追跡した。

<抽出> 30 mL バイアルビンに pH0.67 の金属イオン溶液 5 mL と EHPNA 溶液 5 mL を入れ、ロータリーミキサーで 24 h 攪拌し、抽出を行った。金属イオン濃度は、水相については ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) により分析し、油相については金属イオンの総量から水相分を差し引くことにより算出した。

<吸着> 抽出後の油相を別の 30 mL バイアルビンに取り出し、イオン交換樹脂 50 mg を入れロータリーミキサーで 24 h 攪拌した。油相からのイオン交換を行った油相中の金属イオンの濃度は、同体積の 2 mol/L 塩酸にて逆抽出した溶液を ICP-AES 分析により求めた。用いた塩酸濃度は、あらかじめ定量的に逆抽出ができることを確認した濃度である。

*名古屋大学 未来材料・システム研究所

2.3 溶媒抽出の油相中にイオン交換樹脂を入れた分離実験 (溶媒抽出との比較)

溶媒抽出の油相中にイオン交換樹脂を導入し、水相のイオン濃度の経時変化を調べ、溶媒抽出法との比較を行った。

500 mL ガラスビンに pH0.67 の水相 200 mL と油相 200 mL を入れ、イオン交換樹脂 2.0 g をポリプロピレン製メッシュに入れて油相中に吊した。水相をマグネチックスターラーで攪拌し、イオン交換樹脂を入れた油相をメカニカルスターラーで攪拌した。

水相を所定の時間ごとに分取し、金属イオン濃度を ICP-AES で分析した。

3. 結果と考察

3.1 油相中でのイオン交換樹脂による吸着実験

油相中でイオン交換樹脂がイオンを吸着するかを確認するため、抽出と吸着に操作を分けて、金属イオンの移動を解析した。図 1 に各操作における各相中の金属イオン濃度を示す。

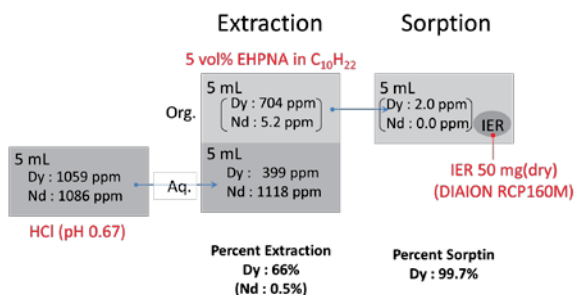


図 1 各操作後、各相中のイオン濃度 (IER=イオン交換樹脂)

EHPNA によるネオジムの抽出率は 0.5% とほとんど抽出されなかったのに対して、ジスプロシウムは 66% であった。油相におけるイオン交換樹脂への吸着では、ネオジム、ジスプロシウム共にはほぼ完全に吸着された (図 1)。EHPNA 溶液中でもイオン交換樹脂は十分機能することが確認されたが、イオンの選択性はやはり乏しい。

3.2 溶媒抽出の油相中にイオン交換樹脂を入れた分離実験 (溶媒抽出との比較)

油相中で、イオン交換樹脂が金属イオンを吸着することが確認されたので、溶媒抽出とイオン交換樹脂による吸着を同時に行った場合と、溶媒抽出のみを行った場合

とで、被抽出率の経時変化にどのような違いがあるかについて調べた。その結果を図 2 に示す。

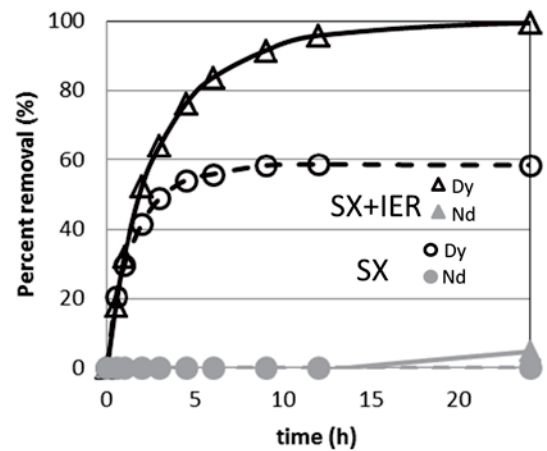


図 2 油相にイオン交換樹脂を導入した場合 (SX+IER) と溶媒抽出のみ場合 (SX) の被抽出率の経時変化

溶媒抽出のみの場合、ジスプロシウムの抽出率は 60% 程度で平衡に達し分離は進まなくなるが、油相にイオン交換樹脂を導入したものは、ほぼ 100% まで抽出が進むことが確認された。一方、ネオジムはいずれの場合も抽出率が低く抑えられていた。

以上の結果より、溶媒抽出法、イオン交換樹脂法のどちらの単位操作でも分離が不可能なネオジムとジスプロシウムが、溶媒抽出法の油相中へイオン交換樹脂を導入することにより分離可能になることが示された。

4. 結論

本稿では、弱酸の平衡を利用した溶媒抽出系の油相中に、強酸型のイオン交換樹脂を導入することで、抽出反応の平衡生成物を吸着させ平衡を偏らせ、金属イオンの分離性能を高めることが可能であることをネオジムとジスプロシウムの分離例で示した。同様に、他の抽出系においても、適切な吸着材を導入することで、同様の分離の促進効果が得られると考えられる。

メチレンブルー分解試験による酸化チタン粉体の 光触媒活性評価

林 朋子、小野 さとみ

Evaluation of the Photocatalytic Activity of Titanium Oxide Powders by Methylene Blue Decomposition Test

Tomoko HAYASHI and Satomi ONO

1. 緒言

酸化チタンは、光を照射するとそのエネルギーにより水が水素と酸素に分解されるという本多・藤島効果¹⁾の発見より注目されはじめ、その後、有機物の酸化分解や超親水性などの性能を有する光触媒として広く知られることとなった。有機物の酸化分解は空気浄化・水処理などで、また、超親水性は窓ガラスのセルフクリーニングなどで既に実用化されているが、最近では、医療²⁾や農業³⁾の分野でも様々な製品の中で利用されている。

当所では、平成27年度より、水浄化性能を有する光触媒コート技術の開発を目標として、重点研究「次世代環境材料の研究開発」を開始し、その中で、安価な原料より合成した酸化チタン粉体の水浄化性能をメチレンブルー (MB) 分解試験で評価している。

本研究では、酸化チタン合成粉体の性能評価のための対照試験として、触媒学会で配布している酸化チタン参照触媒と信頼性の高い標準として広く使用されている Aeroxide® P25 (日本アエロジル)⁴⁾ について MB 分解試験による光触媒性能を調べた。

表1に参照触媒委員会編「参照触媒利用の手引き」より抜粋した JRC-TiO-1~13 の諸物性を示す。この中から、10種類の酸化チタン参照触媒、JRC-TiO-1、2、4(2)、5、6、8、9、11、12、13を選定した。表1の中で、JRC-TiO-2、JRC-TiO-4(2)、JRC-TiO-5、JRC-TiO-8については既に配布を終了しているが、新たに、JRC-TiO-14 (JRC-TiO-8と同一製法品) と JRC-TiO-15 (JRC-TiO-4(2)と同一製法品) が追加されている⁵⁾。

表1 触媒学会酸化チタン参照触媒の諸物性

JRC-TiO-	結晶構造	比表面積 S/m ² g ⁻¹	粒子径 d/nm	製造会社	製造法
1	A	72.6	-	石原産業	-
2	A	18	400	富士チタン工業	液相法
4(2)	A/R	50±15	~21	日本アエロジル	気相法
5	R/A	2.6~2.7	640	東邦チタニウム	気相法
6	R	100	15	堺化学工業	硫酸法
7	A	270	8	堺化学工業	硫酸法
8	A	338	-	石原産業	-
9	A	290~310	8~11	古河機械金属	硫酸法
10	A	-	15	チタン工業	-
11	A/R	97	15	昭和タイタニウム	気相法
12	A	290	~6	テイカ	-
13	A	59	~300	テイカ	-

2. 実験方法

図1に酸化チタン粉体のMB分解試験の様子を示す。MB水溶液150 mL (6 ppm) 中に粉体試料15.0 mgを添加して、超音波分散により懸濁させた。暗所にてマグネチックスターラー (300 rpm) で16時間以上攪拌して、粉体へのMBの吸着を飽和させた後、ブラックライト蛍光ランプ (FL20S BL-B) により 1.0 mW cm⁻² の照射強度で紫外光を照射した。照射開始0時間より0.5時間毎に2.5時間まで、各2 mLずつ採取し、遠心分離 (10,000 rpm) で粉体を分離して得られた上澄みの吸光度 (664 nm) を分光光度計で測定した。得られたデータは、(1)式を用いて、横軸に時間、縦軸に ln(c/c₀) をプロットし、最小自乗法で求めた直線の傾きより反応速度定数 k を算出した。

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad \dots (1)$$

ここで、c は紫外光照射後の MB 濃度、c₀ は初期の MB 濃度、t は紫外光照射時間である。

本試験で得られたMB分解の反応速度定数 k を光触媒活性の指標として、各酸化チタン粉体の性能を比較した。

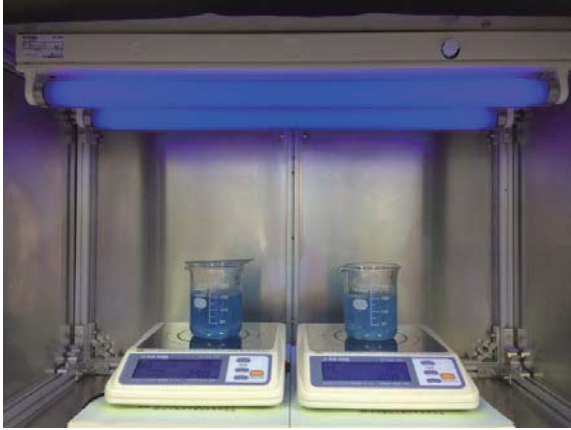


図1 酸化チタン粉体のMB分解試験

3. 結果および考察

表2に10種類の酸化チタン参照触媒と Aeroxide® P25 のメチレンブルー分解試験により得られた光触媒活性とそれらの結晶構造、比表面積、粒径をまとめた。表2に示した光触媒活性の値は、全試料の中で最も高い光触媒活性を示した JRC-TiO-4(2) の反応速度定数 k を 1.00 としたときの反応速度定数の比 ($k/k_{\text{TIO-4}}$) で示した。結果は、JRC-TiO-4(2) に次いで Aeroxide®P25 が 0.78 と 2 番目に高い光触媒活性を示し、以下、光触媒活性の高い順に、JRC-TiO-5: 0.40、JRC-TiO-11: 0.38、JRC-TiO-13: 0.25、JRC-TiO-9: 0.19、JRC-TiO-1: 0.14、JRC-TiO-8: 0.13、JRC-TiO-6: 0.09、JRC-TiO-12: 0.08 であった。JRC-TiO-2: 0.43 は反応速度定数 k を算出するために最小自乗法で求めた直線の相関係数 R が 0.8 以下と低く、信頼性のある値が得られなかったため参考値とした。

一般的に、酸化チタンでは結晶構造がアナタースで比表面積が大きく、粒径が小さい粉体の光触媒活性が高いと言われているが⁶⁾、本試験結果においては、そのような傾向は見られなかった。高い光触媒活性を示した上位4試料 (JRC-TiO-4(2)、Aeroxide®P25、JRC-TiO-5、JRC-TiO-11) で共通する点としては、全て気相法で作製されていることである。よって、気相法で製造された煙

霧状の粉体が硫酸法や液相法などの湿式法で製造された粉体よりもメチレンブルー分解活性においては有利に働くと考えられる。

表2 酸化チタン粉体の光触媒活性

試料名	結晶構造	比表面積 (S/m ² g ⁻¹)	粒子径 (d/nm)	光触媒活性 ($k/k_{\text{TIO-4}}$)
JRC-TiO-1	A	72.6	-	0.14
JRC-TiO-2	A	18	400	0.43(参考値)
JRC-TiO-4(2)	A/R	50±15	~21	1.00
JRC-TiO-5	R/A	2.6~2.7	640	0.40
JRC-TiO-6	R	100	15	0.09
JRC-TiO-8	A	338	-	0.13
JRC-TiO-9	A	290~310	8~11	0.19
JRC-TiO-11	A/R	97	15	0.38
JRC-TiO-12	A	290	~6	0.08
JRC-TiO-13	A	59	~300	0.25
Aeroxide® P25	A/R	50±15	~21	0.78

A:アナタース、R:ルチル

4. 結論

触媒学会配布の10種類の酸化チタン参照触媒と Aeroxide® P25 について、メチレンブルー分解試験による光触媒活性評価を行ったところ、JRC-TiO-4(2) と Aeroxide®P25 が高い光触媒性能を示し、硫酸法や液相法で作製された酸化チタン粉体よりも、気相法で作製した酸化チタン粉体の方が高いメチレンブルー分解活性を示すことが分かった。

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda: *Nature*, **238**, pp.37~38 (1972).
- 2) 中田一弥、寺島千晶、勝又健一、池北雅彦、藤島明: *表面技術*, **67**[6], pp.290~298(2016).
- 3) 農作物栽培用隔離床容器、特許第5691025号.
- 4) “AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst”: EVONIC INC., Technical Information 1243, pp.5~6.
- 5) 触媒学会参照触媒部会: 参照触媒 WEB <http://www.shokubai.org/com/sansyo/titania.html>
- 6) O. Prieto-Mahaney, N. Murakami, R. Abe and B. Ohtani: *Chemistry Letters*, **38**[3], pp.238 ~ 239(2009).

リン酸塩と水酸化アルミニウムによる 飛灰中の鉛の固定化

林 朋子

Immobilization of Lead in Fly Ash by Phosphate and Aluminum Hydroxide

Tomoko HAYASHI

1. 緒言

廃棄物処理施設において発生する飛灰は有害金属(鉛、クロムなど)の含有率が高いため、廃棄物処理法により有害金属が溶出しないようにセメント固化、焼成、薬剤処理などの方法で中間処理した後に埋立することが義務づけられている¹⁾。現状では、有害金属をキレート剤でキレート錯体として固定化した後、埋立するのが主流となっており、ジチオカルバミン酸系のキレート剤(図1)が使用されることが多い²⁾。しかし、キレート剤は有機化合物であるため、以下のような課題がある。

- ①無機化合物に比べてコストが高い
- ②廃棄物、キレート剤の種類や埋立状況にもよるが、埋立期間が長くなるとキレート錯体の化学的分解により鉛が再溶出する可能性がある³⁾
- ③有害金属と未反応のキレート剤が溶出することにより埋立地の浸出液のCODが増加し、後段の浸出水処理施設においてCOD除去設備の負荷が上がる²⁾

また、無機化合物である硫化ナトリウムは鉛固定化能力が高いことが知られていたが、有毒な硫化水素ガスが発生するため固定剤として使用されてこなかった。

本研究では、一般廃棄物(家庭系一般廃棄物、事業系一般廃棄物)を処理している市内中小企業から提供されたシャフト炉式ガス化溶融炉から発生する飛灰について、無機化合物(リン酸アルミニウム、リン酸水素マグネシウム三水和物、リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム)を用いた鉛の固定化試験を行った。また、埋立期間が長期になった場合を想定した長期安定性試験も行った。

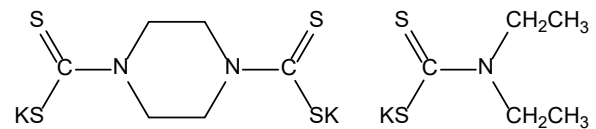


図1 ジチオカルバミン酸系キレート剤の例

2. 実験方法

(1) 無処理の飛灰の分析

無処理の飛灰の元素分析は波長分散型蛍光X線分析装置を用いて行った。

(2) 固定化物作成⁴⁾

ジップ付きのポリエチレン製の袋に、飛灰と所定量の無機化合物を入れて混合した後、飛灰に対して約50%の蒸留水を加えて混練し、24時間養生後、さらに24時間風乾させ固定化物を作成した。

(3) 溶出試験

環境庁告示第13号に準じて、作成した固定化物を乳鉢で粉体にした後、バイアルにいれ、飛灰量に対して約10倍量(長期安定性を確認した際は約100倍量⁵⁾)の蒸留水を加え、6時間振とうした。ただし、振とう幅は、試料が少量であったため2.5cmとした。その後、1μmのグラスファイバーで固形物をろ過し、測定液を得た。測定液はJIS K0102に準じて有機物が少ない測定液に対して行う硝酸酸性で煮沸する前処理を行った後、ICP発光分光分析装置を用いて分析した。

3. 結果および考察

(1) 無処理の飛灰の分析

表1に無処理の飛灰中の主要元素の含有量を示す。鉛は、既に難溶性の塩となっている無害の鉛を含み1.1mass%含有していることがわかった。

表1 無処理飛灰の元素分析結果（主要元素）

元素	O	Cl	Ca	B	Na	Zn	Pb
濃度 [mass%]	27	18	15	11	7.0	6.0	1.1

(2) 溶出試験

まず、無処理の飛灰について溶出試験を行ったところ、鉛の溶出濃度は213 ppmであった。廃棄物処理法で定められている鉛の埋立基準濃度は0.30 ppm以下である。

次に、飛灰に無機化合物を添加して作製した鉛固定化物の溶出試験を行った(表2)。表中の添加率は飛灰に対する無機化合物の重量比率である。その結果、リン酸塩では、リン酸アルミニウムの添加率1%で溶出濃度が基準値以下の0.01 ppmとなったのに対し、リン酸水素マグネシウム三水和物では添加率5%で、また、リン酸三カルシウムでは添加率13%でようやく溶出濃度が基準値以下の0.17 ppm、0.30 ppmとなった。一方、水酸化アルミニウムは添加率6%で溶出濃度が基準値以下(<0.01 ppm)となった。このとき、溶出液のpHが無処理の飛灰の12以上から無機化合物の添加によって8~10まで下がった場合に溶出濃度が基準値以下となっていることから、溶出液のpHの低下が鉛の固定化において有利に働くと考えられる⁶⁾。

さらに、埋立期間の長期化を想定した長期安定性試験を行った(表3)。添加剤として用いた無機化合物は、リン酸塩の中で最も固定化能力が高かったリン酸アルミニウムと水酸化アルミニウムである。その結果、リン酸アルミニウムでは添加率3%で溶出濃度が基準値以下(<0.01 ppm)となった。水酸化アルミニウムでは添加率10%で溶出量が基準値以下(<0.01 ppm)となった。以上のように、両化合物とも添加率が10%以下で、長期安定性を有することが確認されたが、鉛の固定化には、リン酸アルミニウムが最も適していることがわかった。

表2 溶出試験結果

無機化合物	添加率 [%]	溶出濃度 [ppm]	溶出液のpH
リン酸アルミニウム	1	0.01	9~10
	3	<0.01	8~9
リン酸水素マグネシウム三水和物	1	5.23	10~12
	3	1.03	10~12
	5	0.17	9~10
リン酸三カルシウム	4	3.66	10~12
	13	0.30	9~10
水酸化アルミニウム	4	2.84	10~12
	6	<0.01	9~10
	10	<0.01	9~10

表3 長期安定性試験結果

無機化合物	添加率 [%]	溶出濃度 [ppm]	溶出液のpH
リン酸アルミニウム	1	1.79	10~12
	3	<0.01	8~9
水酸化アルミニウム	6	3.90	10~12
	10	<0.01	9~10

4. 結論

飛灰に無機化合物（リン酸塩と水酸化アルミニウム）を添加することによる飛灰中の鉛の固定化試験を行ったところ、リン酸アルミニウムが高い固定化能力を有することがわかった。

参考文献

- 1) 環境省告示第70号：特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物の処分又は再生の方法として環境大臣が定める方法，平成21年11月10日
- 2) 樋口壯太郎：廃棄物資源循環学会，**26**[1]，pp.3~11(2015)．
- 3) 肴倉宏史、田中信壽、松藤敏彦：廃棄物資源循環学会，**16**[3]，pp.214~222(2005)．
- 4) 貝掛勝也、角森道人、土手裕、関戸知雄：廃棄物資源循環学会，**22**[6]，pp.344~353(2011)．
- 5) van der Sloot, H. A., Piepers, O., Kok, A.: BEOP-31(1984)．
- 6) 貝掛勝也、関戸知雄、角森道人、土手裕：廃棄物資源循環学会，**24**[3]，pp.53~62(2013)．

CMC/多孔質樹脂複合材からなる柔軟触覚センサ材料

吉村 圭二郎、中野 万敬、菱川 幸雄*

炭素粒子と樹脂を一定の比率で複合化した材料は、変形に伴い電気抵抗率が増減するため、触覚センサ材料として利用できる。こうしたセンサ材料には、測定対象に合わせた弾性率や、広いひずみ範囲での高感度なセンシング能力が求められる。複合材からなるセンサ材料の特性は、素材の組み合わせによって大きく変化するため、これを工夫した多くの研究がなされている。筆者等はコイル形状の炭素繊維であるカーボンマイクロコイル (CMC) の利用と、樹脂への空孔の導入により、ユニークな特性を持つセンサ材料を開発した。

図1にそれぞれ異なる直径の空孔を導入した CMC/多孔質樹脂複合材の SEM 写真を示す。また、これらの多孔質複合材と空孔なしの複合材の圧縮弾性率を図2に示す。多孔質複合材は、圧縮弾性率が空孔なしの複合材の 2-4% となり、高い柔軟性を有している。また、導入された空孔のサイズの増加に伴い、多孔質複合材の圧縮弾性率は減少している。空孔の導入、空孔径の制御を行うことにより、触覚センサ材料に柔軟性を与え、測定対象に合わせた圧縮弾性率を調整することが可能になることがわかった。

図3に炭素粒子/多孔質樹脂複合材、および CMC/多孔質樹脂複合材 (空孔径 320 μm) の圧縮変形時の電気抵抗率変化を示す。80%の圧縮ひずみが加えられた際に、炭素粒子/多孔質樹脂複合材の電気抵抗率は元の 2 割まで減少している。これは空孔の潰れに伴い、複合材内部で導電パスが生成されるためと考えられる。これに対し、CMC/多孔質樹脂複合材では、圧縮ひずみの増加に伴い電気抵抗率が 10^3 倍まで増加している。これには、CMC の変形に伴う自身の電気抵抗の増加が影響を与えていると考えられる。加えられたひずみに対する電気抵抗率の変化量が大きいほど、触覚センサ材料としての感度が高くなるため、CMC/多孔質樹脂複合材は、広いひずみ範囲で高感度なセンシング能力を有することがわかった。

これらのことから CMC/多孔質樹脂複合材は、極めて柔らかい材料や脆い材料にも対応可能な、高感度な触覚センサ材料として期待できる。

*シーエムシー技術開発株式会社

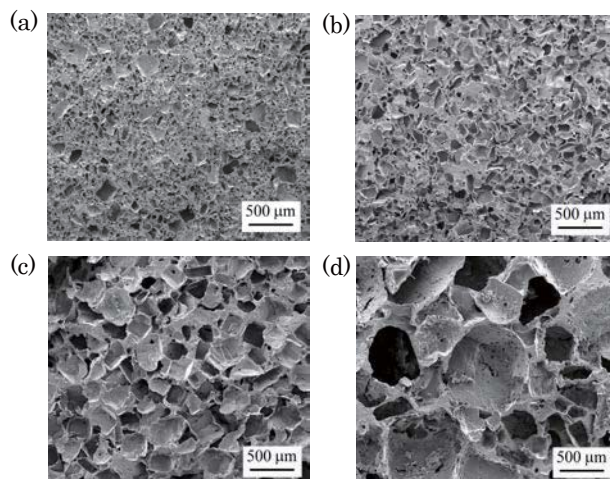


図1 CMC/多孔質樹脂複合材の SEM 写真；空孔径 (a) 50 μm 、(b) 120 μm 、(c) 320 μm 、(d) 490 μm

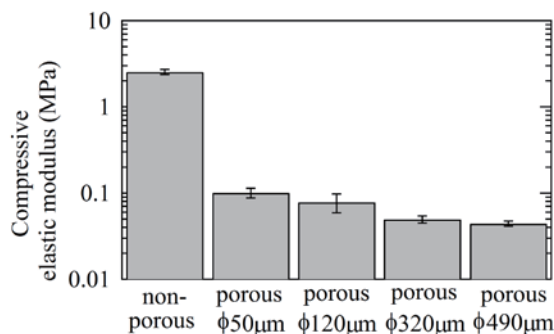


図2 CMC/多孔質樹脂複合材の圧縮弾性率

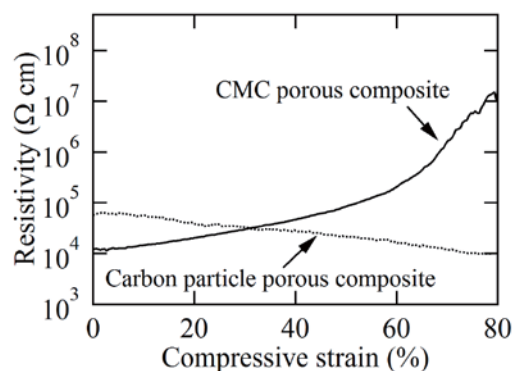


図3 多孔質複合材の圧縮変形時の電気抵抗率変化

掲載誌：Composites Science and Technology **123** pp. 241 ~ 249 (2016) “Flexible tactile sensor materials based on carbon microcoil/siliconerubber porous composites” Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO, and Yukio HISHIKAWA

ひまし硬化油と脂肪酸との混合物を用いた超はっ水表面作製におけるゲル化と結晶化の重要性

中野 万敬、伊藤 辰哉*、尾之内 千夫*、山中 基資、秋田 重人

はすの葉や水鳥の羽根は、水をよくはじくことで知られている。これら動植物の表面は、単に油分やワックスなどで覆われているだけではなく、ナノ/マイクロメートルスケールの粗さにより超はっ水（表面に対して 150° 以上の接触角で水滴が接する現象）を発現している。最近、人工的に超はっ水表面を作製するさまざまな方法が開発されているが、植物由来成分のみで作製している例はほとんど無い。本研究では、植物由来成分であるひまし硬化油（HCO）とステアリン酸（SA）から超はっ水表面を作製する方法について報告した。

HCO のシクロヘキサン溶液を基材に塗布し乾燥させるとひび割れのある表面になるが、HCO と SA との混合物溶液を塗布すると平坦な接触角が 150° 以上の超はっ水膜が得られることがわかった。そこで、HCO と SA との混合割合と接触角との関係を調べた（図 1）。その結果、重量比 SA/(HCO+SA) が 0.2~0.9 の範囲の時に接触角が 150° 以上になることがわかった。さらに、重量比 0.3~0.5 の範囲の時に接触角が 160° 以上、滑落角が 5° 以下になり、最も適切な混合比であることがわかった。

次に、混合物の重量比とゲル化能の関係を調べた（図 2）。ゲル化能の指標である最小ゲル化濃度（MGC）は、溶液をゲル化するために必要最低限のゲル化剤の重量濃度である。重量比 SA/(HCO+SA) の値が高くなると MGC の値も高くなり、特に重量比 0.7 以上で急激に高くなった。これは、重量比 0.7 以上ではゲル化能が著しく低下し、はっ水表面作製時にゲル化が起こりにくく SA の結晶化が促進されることを意味している。結果として、接触角が低下し、滑落角が上昇していると考えられる。

電子顕微鏡により HCO と SA との混合物が超はっ水表面を形成する理由を調べた（図 3）。HCO のみから作製した表面は、ひび割れ以外の部分は平坦であった。一方、混合物から作製した表面は、数十マイクロメートルスケールの構造体の上に HCO のナノスケールの繊維状構造体と SA の微細結晶とが絡み合っている様子がみられ、この階層構造が超はっ水化に寄与していることがわかった。

* 愛知工業大学

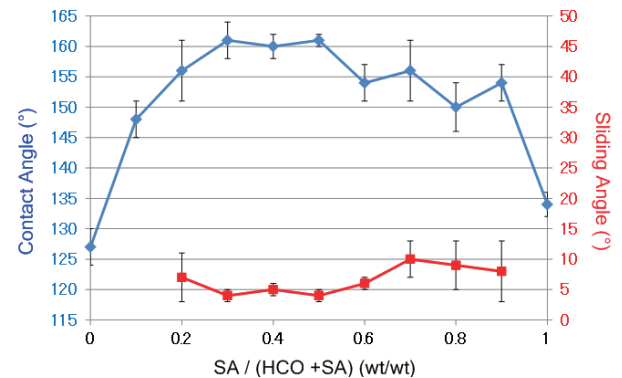


図1 混合物の重量比と接触角（◆）、滑落角（■）との関係

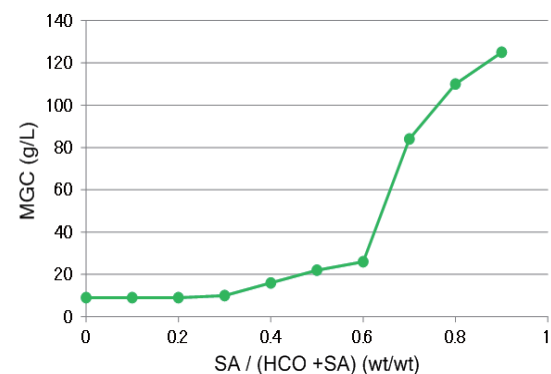


図2 混合物の重量比と混合物のMGCとの関係

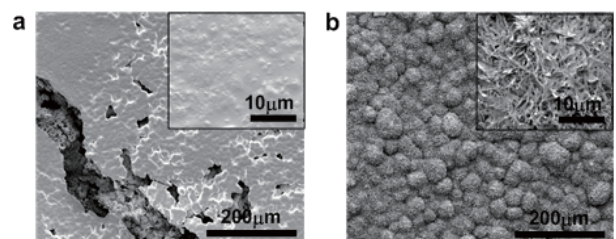


図3 (a) HCO、(b) 混合物 SA/(HCO+SA)=0.4から作製した表面の電子顕微鏡写真

掲載雑誌: *Colloid and Polymer Science*, **294**, pp.69~75 (2016).

Importance of gelation and crystallization for producing superhydrophobic surfaces from mixtures of hydrogenated castor oil and fatty acids.

Kazunori NAKANO, Tatsuya Ito, Yukio Onouchi, Motoshi YAMANAKA, Shigendo AKITA

日本で最初に発行された手彫切手のインキ中の顔料分析

荒木 修喜*、近藤 瑛美*、柴田 智大*、横田 雄士*、鈴木 希奈*、平下 恒久*、
山口 浩一、松本 宏紀、村瀬 由明

蛍光 X 線 (XRF) 分析、赤外分光 (IR) 測定およびラマン分光測定は微小部の非破壊分析が可能であり、製品中の異物など様々な物質の成分分析に利用されている。

手彫切手は明治 4 年から明治 9 年までの 6 年間にかけて発行された我が国最初の郵便切手であり、伝統的な手彫りエッチング法により製作された。しかし、その印刷インキ中の色素成分についてはほとんど分かっておらず、また系統的な研究もなされていない。そこで、本研究では前述の非破壊分析法により手彫切手に使用されているインキ中の顔料の成分分析を行った。

手彫切手は糊を洗い流した使用済の切手であり、分析箇所は消印のかかっていない印刷部分とした。微小部 XRF 分析には堀場製作所製 X 線分析顕微鏡 XGT-5000 TYPE IS を用い、分析径 100 μm 、管電圧 30 kV、管電流 1 mA、積算時間 100 秒の条件で測定した。IR スペクトルは日本分光製 FTIR-4100 型フーリエ変換赤外分光光度計を用い、Ge プリズムを用いた ATR 法にて分析した。ラマンスペクトルは日本分光製 NRS-330 レーザーラマン分光光度計を用い、励起光には Ar レーザーあるいは He-Ne レーザー、分析径 1 μm 、露光時間 1 秒で 16~64 回積算して測定を行った。

図 1 に発行初期の手彫切手である竜百文の青色インキ部分の XRF 分析結果を示す。切手の紙に含まれているカルシウム (Ca) や硫黄 (S) などの成分の他に鉄 (Fe) が検出された。IR 分析ではシアノ基の吸収が認められたことから、この顔料は紺青 (プルシアンブルー) と推測された。このインキ部分のラマンスペクトルのピークが紺青と一致したことから、この青色インキの顔料は紺青であることが裏付けられた。同様に中期と後期に発行された手彫切手の青色インキを分析したところ、中期では紺青と無機顔料である群青 (ウルトラマリン) の混合物、後期では群青のみであることが分かった。

赤色インキの顔料については、初期では辰砂 (HgS) と鉛丹 (Pb_3O_4) の無機顔料の混合物であったが、中期では鉛丹と有機顔料であるコチニールの混合物、後期ではコチニ

ールのみであることが分かった。

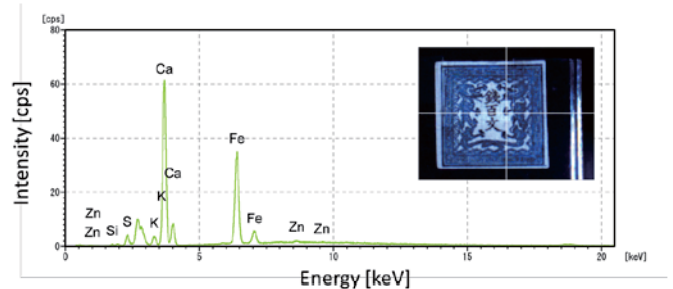


図 1 手彫切手 (竜百文) の青色インキ部分の XRF 分析結果。(分析位置は右上写真の十字線が交差する点。)

インキ中の顔料の変化は製造環境の変遷と対応しており、発行初期の手彫切手は銅板師の松田敦朝、中期以降では日本政府が製造を担っていた。また、政府はアメリカの化学者 Thomas Antisell を雇い、彼に偽物対策に有効なインキを開発させていたことなどから、群青などの顔料は彼により導入されたと推測された。

本研究により手彫切手に使用されたインキ中の顔料成分と当時の製造環境に関する理解が深まった。また、本研究において得られた知見は 19 世紀末ごろの木版画や油絵などに使用されたインキや塗料の顔料成分の分析についても有用であると期待される。

なお、本研究で分析した手彫切手の写真と微小部蛍光 X 線分析結果は下記リンク先の電子付録にアクセスすることで閲覧できる。

<http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20150421>

掲載誌: Bulletin of the Chemical Society of Japan, **89**, [5], pp. 595~602 (2016).

(オンライン公開日 2016 年 2 月 18 日)

Analysis of Pigments in the Printing Inks of the First Japanese Postage Stamps, the Hand-Engraved Issues Shuki ARAKI, Emi KONDO, Tomohiro SHIBATA, Takeshi YOKOTA, Marena SUZUKI, Tsunehisa HIRASHITA, Koichi YAMAGUCHI, Hiroki MATSUMOTO and Yoshiaki MURASE

* 名古屋工業大学

アセチレン含有ポリカプロラクトンにおける アセチレンユニットの顕微ラマン観察

林 英樹、鳴尾 泰希*、福田 徳生**、原田 征、二村 道也、
尾之内 千夫*、平野 幸治、三宅 卓志***

一般に、樹脂材料は、そのまま用いるよりも、添加剤を加えることにより高機能化や高性能化を行うことが多い。この場合、樹脂材料に機能性添加剤がどのように分布しているかを調べることは重要な技術の一つとなる。そこで、機能性添加剤としてアセチレン化合物を用いた成形体を作製し、アセチレン構造が成形体表面にどのような分布をしているかを調べた。

用いた化合物と作製方法を図1に示す。機能性添加剤としてビス(4-ヒドロキシメチルフェニル)アセチレン(SU)を用い、ポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)の混合物に、種々の方法で多官能性イソシアネート(MFI)を加えた成形体の作製を行った。成形体の作製は図1(b)の要領で、PCLとSUとMFIを同時に混練機に投入したもの(PCL-SU-MFI-1)、SUとMFIとの反応により調製したプレポリマー(Prep)をPCLに加え、成形体の作製を行ったもの(PCL-SU-MFI-2)、MFIを加えない成形を行ったもの(PCL-SU)を作製した。また、面出し処理を行う前の成形体を-a、面出し処理を行った後の成形体を-bとした。

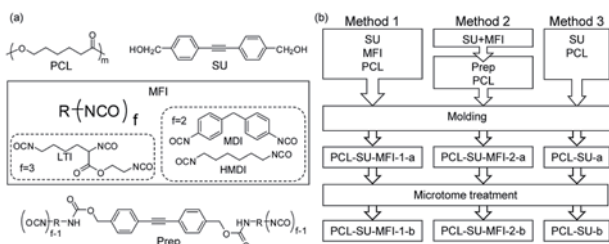


図1 (a)本研究で用いた化合物の化学構造および(b)アセチレン含有成形体の作製方法

まず、ラマンスペクトル測定による評価を行うにあたり、PCLにどれだけSUを添加すれば良いのかを調べた。図2に示したとおり、SUのアセチレンユニットをラマンスペクトルで観測するためにはSUが0.5 phr必要であることがわかった。そこで、SU添加量を0.5 phrとして以下の評価を行った。

顕微ラマンマッピングは以下の要領で行った。まず、試料上の3 x 100 μm の範囲を、1 μm 間隔でラマン

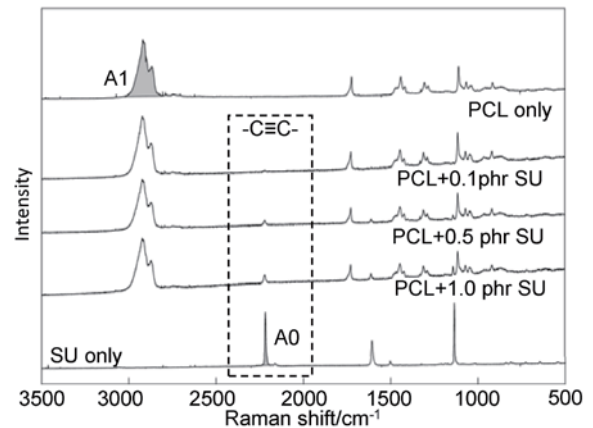


図2 各SU存在比における成形体のラマンスペクトル

測定を行い、図2のA0塗りつぶし部分で示したアセチレン構造由来のピークの面積をA1塗りつぶし部分で示したメチル及びメチレン基に基づくピークの面積で割ることによりSを求め($S = A0/A1$)、成形体中のアセチレンユニットの分布を調べた。また、Sの平均値を S_{ave} 、最大値を S_{max} 、最小値を S_{min} 、標準偏差を S_{SD} とした。 S_{ave} 、 S_{max} 、 S_{min} 、 S_{SD} を比較したところ、PCL-SUでは成形体の表面へのSUの凝集の可能性が示唆された。PCL-SU-MFI-1においては成形体全体へのSUの分散が示唆された。これに対し、PCL-SU-MFI-2の場合、プレポリマー同士の凝集に由来すると考えられるSUの偏在が観測された。また、MFIを用いることにより、マイクロトームによる面出し処理の前後でのSUのシグナルの大きさの変化が小さくなった。これらの結果から、成形体における機能性添加剤の分布は成形体の作製方法に大きく依存することがわかった。

謝辞：本研究の一部は、公益財団法人内藤科学技術振興財団の助成を受けて行われた。

掲載誌：日本接着学会誌 51 [6] pp. 192-199 (2015)
Observation of Distribution of Acetylene Unit in Poly(ϵ -caprolactone) Moldings by Micro-Raman Spectroscopy

Hideki HAYASHI, Taiki NARUO, Norio FUKUDA, Masaki HARADA, Michinari FUTAMURA, Yukio ONOUCHI, Koji HIRANO and Takushi MIYAKE

*愛知工業大学 **あいち産業科学技術総合センター

***岐阜大学

多官能性イソシアネートによる樹脂と蛍光性添加剤との化学結合生成

林 英樹、石垣 友三、久野 順平*、鳴尾 泰希*、廣田 弘記*、小川 匡之**、
服部 秀樹**、妹尾 洋**、尾之内 千夫*、小田 三都郎

樹脂材料は、添加剤による機能化が可能である。筆者らは、架橋ジフェニルアミン系ポリマーを用いた蛍光性添加剤の開発を行っている。ここで、ポリマー系の添加剤と樹脂材料とが化学結合をするようになれば、樹脂材料に新しい機能を与えるだけでなく、添加剤としての効力の持続が期待できる。そこで、反応性側鎖を持つポリマーを機能性添加剤として使い、多官能性イソシアネート(MFI, 図1)を介した樹脂材料との化学結合生成を試みた。また、本研究に用いたMFI以外の化合物を図1に示す。反応性置換基を持つポリマーとして、市販のデシプラミン塩酸塩を出発物質と側鎖に第二級アミンを持つ架橋ジフェニルアミン系ポリマー(PAzep-F1)の合成を行い、さらに、架橋剤として図1に示した多官能性イソシアネート(MFI)を介したPAzep-F1と樹脂材料との化学結合生成を試みた。樹脂材料には末端が-OHである液状のポリ(ε-カプロラクトン) (PCL, 分子量1250)を用いた。

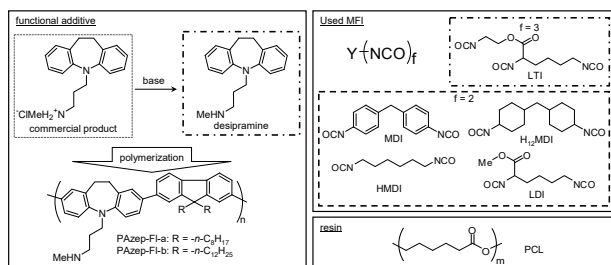


図1 用いた化合物の化学構造

PCLとMFIが反応してウレタン結合を生成することは知られているので、まず、図2の要領で、デシプラミンとMFIとの反応を試みた。その結果、ジイソシアネート($f=2$)とトリイソシアネート($f=3$)のどちらを用いた場合でも、対応する尿素化合物が得られることが質量分析の結果から確認できた。

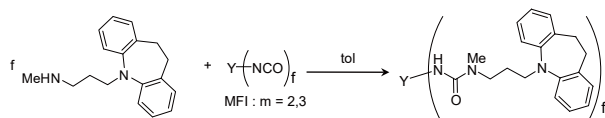


図2 デシプラミンとMFIの反応

続いて、デシプラミン含有ポリマーの合成を図3の要領で行った。市販のデシプラミン塩酸塩の臭素化によりジ

ブロモ体(Azep-Br)をモノマーとして合成した。続いて、Azep-Brとフルオレンジボロン酸とのSuzuki-Miyauraカップリング反応によりPAzep-F1を得た。

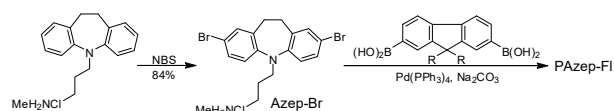


図3 PAzep-F1の合成経路

樹脂材料とPAzep-F1との化学結合生成は、PCLとMFIとPAzep-F1を100:10:1の割合で反応させることにより行った。作製したPAzep-F1/MFI/PCLの複合体は、PAzep-F1由来の蛍光を示したことから、PAzep-F1は樹脂に蛍光機能を与える添加剤として有効であることがわかった。

また、複合体の分子量を比較したところ、PAzep-F1/MFI/PCLの複合体の方が、PAzep-F1を添加していないMFI/PCLの複合体よりも分子量が大きくなっていた。このことは、図4の要領で説明できる。PAzep-F1を添加しない場合は、PCLとMFIとのウレタン結合生成のみが起こる。これに対し、PAzep-F1を添加した場合、ウレタン結合生成のほかに、ウレア結合の生成も起こるため、分子量の増大が起こると考えられる。これらのことから、PAzep-F1は、反応性を有する機能性添加剤としての可能性が示された。

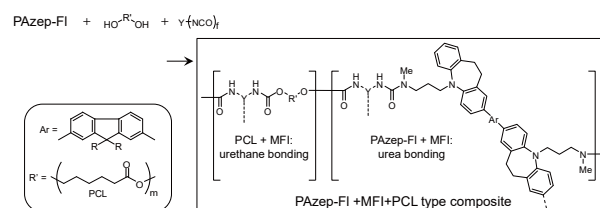


図4 PAzep-F1とMFIとPCLとの化学結合生成機構

謝辞：本論文の内容の一部は、公益財団法人内藤科学技術振興財団の助成を受けて行われた成果である。

掲載誌：J. Adhes. Soc. Jpn., 51 [S1] pp. 298-305 (2015)
Chemical Bond Formation of Resin and Fluorescent Additive via Multifunctional Isocyanates
Hideki HAYASHI, Yuzo ISHIGAKI, Junpei KUNO, Taiki NARUO, Hiroki HIROTA, Tadashi OGAWA, Hideki HATTORI, Hiroshi SENO, Yukio ONOUCHI and Mitsuo ODA

微粒子分散方法及び分散物

伊藤 美智子*、浅見 悦男*、高島 成剛*、青木 猛*、
山口 浩一、村瀬 由明、浅野 浩志**、岡 真佐人**

微粒子の分散技術は塗料、インク、化粧品、医薬品、セラミックス製品など幅広い産業で重要である。

ナノ粒子(一次粒子径が100 nm以下の微粒子)は凝集しやすいため、従来技術では凝集粒子を溶媒中で分散させるために強力な機械的外力や界面活性剤などの薬剤が使用されている。しかし、分散処理の煩雑さや分散液への不要成分のコンタミネーションが問題であった。

我々は表面改質処理などに用いられているプラズマ技術の利用を検討し、図1に例示した装置により液面上にプラズマを発生させることでナノ粒子の水中分散処理が可能であることを見出した。

例として、微粒子 TiO_2 (一次粒子径 35 nm) の水中分散を挙げ、実施例ではプラズマ処理と超音波処理による機械的解砕を併用、比較例では超音波処理のみで水分散液を調製した場合について示す。

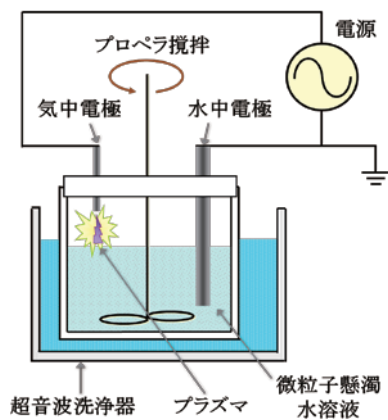


図1 液面プラズマ処理装置の概略図



図2 微粒子 TiO_2 水分散液の1日静置後の外観

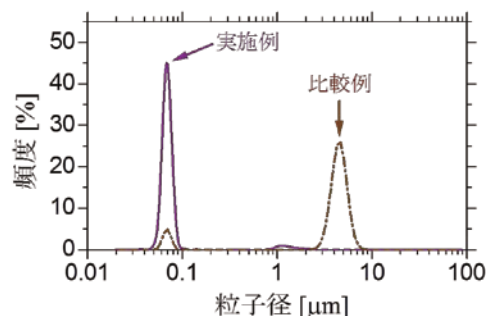


図3 水分散液中の TiO_2 の粒度分布

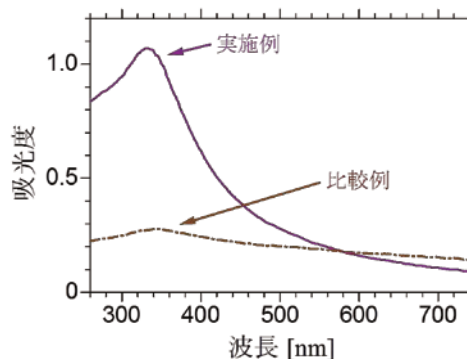


図4 水分散液のUV-VIS吸収スペクトル

図2は1日静置後の分散液の状態であり、比較例では TiO_2 が沈降するのに対して、実施例では懸濁状態が維持される。また、図3の粒度分布を見ると、比較例では粒子径が μm オーダーと大きな凝集体となっているが、実施例では100 nm程度と良好に分散している。さらに、図4の水分散液の吸収スペクトル(TiO_2 20 mg/Lに希釈)では実施例の方が紫外領域における吸光度が明らかに大きく、化粧品用途で重要な紫外線防御能が優れている。

本特許技術では分散剤を用いることなく、不要成分の混入無く微粒子の水分散液が調製可能である。前述の微粒子 TiO_2 では濃度 10 wt%の水分散液を実現している。様々な微粒子の分散処理等への応用が期待される。

出願番号：2011-170610 (出願日：2011年8月4日)

特許番号：5851755 (登録日：2015年12月11日)

出願人：日本メナード化粧品株式会社、公益財団法人
名古屋産業振興公社、名古屋市

* (公財)名古屋産業振興公社 プラズマ技術産業応用センター

** 日本メナード化粧品株式会社

路面画像処理システムおよび路面画像処理方法

黒宮 明 及川 正義*

1. 発明の背景

路面の劣化具合を測定するため、車載ラインカメラで撮像された高精細路面画像が応用されている。この撮像方式は、一定間隔ごとの撮像を繰り返すものであるが、移動方向が直進に制限される欠点があった。本発明は、撮像線が交差する2つのラインカメラの同時撮像により得られる画像から撮像軌跡（走行軌道）を推定し、正確な2次元画像を得る方法を提供するものである。

2. 発明の詳細

図2-1に示すように2台のラインカメラの撮像線が交差する様配置する。撮像対象は平面とし、この平面に対しカメラの視野をなす面は、直交しているものと仮定する。カメラ1と2の撮像線のなす角は、固定である。この撮像線の交点の位置は固定であり、交点位置が一定距離進むごとにカメラ1と2は、同時に撮像する。撮像分解能は十分密であるとしたとき、この撮像線対が移動する方向、つまり、撮像線交点の軌跡の接線方向をそれぞれのカメラの撮像線から得られる画像から算出する。撮像線対の進行方向を固定した場合、図2-2の ϕ がその方向である。

図2-1のカメラ1の画像（線画像）を撮像線をX軸上方をY軸方向として並べると図2-3のようになる。同様にカメラ2の画像は、図2-4のようになるが、同一の被写体が異なる画像となる。カメラ1の画像を(2-1)により、カメラ2の画像を(2-2)(2-3)によりアフィン変換すると図2-5のように、同一の画像となる。図2-2の場合であっても、 $\Delta\theta$ が一定かつ既知、 θ_1 と β を未知数として、カメラ1とカメラ2の画像を(2-1)(2-2)(2-3)に従って変形して、最も一致度が高くなる θ_1 と β を算出する。 β は、カメラ1,2において共通である。図2-6のように車体にカメラを設置したとき、交差中心の軌跡の接線方向 ϕ が算出できると、後輪が旋回するとして、既知のLより、旋回中心と旋回半径が算出できる。

この区分的な演算より、撮像軌跡（走行軌道）を推定する。

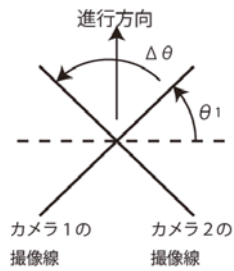


図2-1 交差対

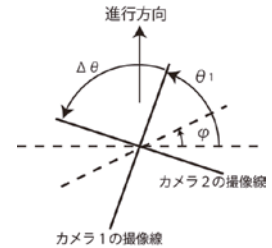


図2-2 回転した交差対

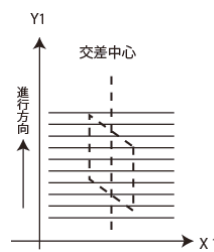


図2-3 カメラ1画像

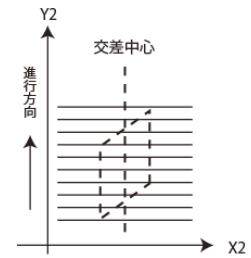


図2-4 カメラ2画像

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & 0 \\ \sin \theta_1 & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} \quad (2-1)$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_2 & 0 \\ \sin \theta_2 & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} \quad (2-2)$$

$$\theta_2 = \theta_1 + \Delta\theta \quad (2-3)$$

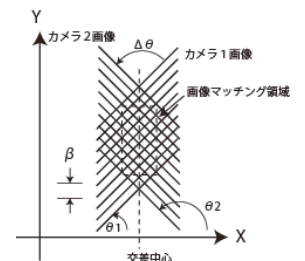


図2-5 変形して照合

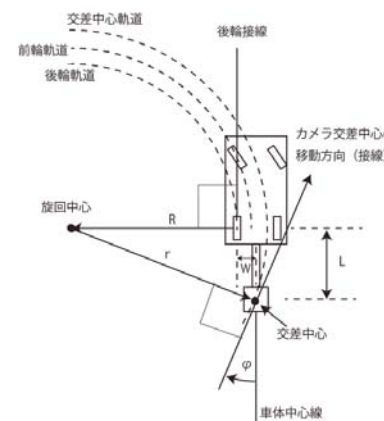


図2-6 車体とカメラの位置関係

出願番号：2011-135185（出願日：2011年6月17日）

特許番号：5830737（登録日：2015年11月6日）

出願人：名古屋市、(株)サンウェイ

* (株)サンウェイ

名古屋市工業研究所研究報告No.101

平成28年12月発行

発行部数 450部

無料 特定配布

発行 名古屋市工業研究所
名古屋市熱田区六番三丁目4番41号
TEL 〈052〉661-3161 (代表)
編集担当 名古屋市工業研究所支援総括室

